



Universidade de Aveiro
2012

Departamento de Química

**Tiago André
Gomes Duarte**

**Polioxometalatos: Estudos Catalíticos em fase Homogénea
e Heterogénea**



Universidade de Aveiro
2012

Departamento de Química

**Tiago André
Gomes Duarte**

**Polioxometalatos: Estudos Catalíticos em fase Homogénea
e Heterogénea**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica e Produtos Naturais, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Isabel Cristina Maia da Silva Santos Vieira, Investigadora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade Aveiro.

Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim,
especialmente à minha família e amigos.

o júri

presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva
Professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Cristina Maia da Silva Santos Vieira
Investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Maria de La Salete da Silva Balula
Investigadora auxiliar do REQUIMTE, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Doutor Mário Simões e Doutora Isabel Vieira que, fazendo jus ao seu título, me conduziram neste trabalho pelo caminho mais adequado, transmitindo valiosos conhecimentos científicos. Agradeço toda a compreensão nos momentos mais difíceis, toda a disponibilidade, ajuda e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Doutora Graça Neves por todo o interesse demonstrado na evolução do trabalho, disponibilidade e sugestões.

Ao Professor Doutor Artur Silva pela ajuda com o espectro de RMN presente neste trabalho.

A todos os elementos do Laboratório do Grupo de Química Orgânica pela amizade e por proporcionarem um excelente ambiente de trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio e confiança que me deram para levar esta tarefa até ao fim.

Um agradecimento especial à Liliana que partilhou comigo todo este trabalho, pela paciência e carinho que sempre demonstrou nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, pela ajuda, carinho, apoio e compreensão. Obrigado por fazerem de mim o que sou hoje.

À Universidade de Aveiro e ao Departamento de Química, por toda a ajuda prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

Palavras-chave

Polioxometalatos, polioxotungstatos, oxidação, catálise, peróxido de hidrogénio, estirenos

Resumo

No âmbito do Mestrado em Química, com especialização em Química Orgânica e Produtos Naturais, será apresentado nesta dissertação o trabalho desenvolvido sobre a síntese, caracterização e uso de polioxotungstatos em catálise oxidativa na presença de peróxido de hidrogénio.

Inicialmente, neste trabalho efetuou-se a síntese de aniões do tipo Keggin monossustituídos sob a forma de sais de tetrabutylamónio (TBA), nomeadamente os aniões com a fórmula geral $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$, onde $X = B, P$ ou Si e $M = Mn, Cu$ ou Co .

A caracterização dos compostos preparados foi realizada por espectroscopia de absorção no IV e Raman, espectroscopia eletrónica de ultravioleta-visível, análise elementar e termogravimetria. Dos compostos preparados apenas os que contêm Cu não foram utilizados em catálise.

Os substratos orgânicos utilizados no estudo catalítico em meio homogéneo são o estireno, o α -metilestireno, o p -metilestireno, o α,p -dimetilestireno, o p -cloroestireno, o p -nitroestireno e o p -metoxiestireno.

Para a realização da catálise oxidativa em meio homogéneo e na presença de peróxido de hidrogénio, foram escolhidas as melhores condições: substrato (1 mmol), H_2O_2 a 30% (4 mmol), catalisador (3 μ mol), 3 mL de acetonitrilo e temperatura de 80 °C, sendo utilizado o $BW_{11}Mn$ como catalisador para o estudo das condições.

Praticamente em todos os estudos catalíticos verificou-se que o produto maioritário é o que resulta da quebra da ligação dupla terminal, excetuando, o caso do $BW_{11}Mn$ na oxidação do p -metoxiestireno. Os catalisadores $SiW_{11}Co$ e o $BW_{11}Mn$ apresentam 100 % de conversão para quase todos os substratos excluindo o p -nitroestireno e o p -metoxiestireno para ambos os catalisadores, e o α,p -dimetilestireno apenas no caso do $BW_{11}Mn$. Em termos de seletividade o $SiW_{11}Mn$ é o melhor catalisador para o produto da quebra da ligação dupla terminal embora seja o catalisador que apresente menores valores de conversão.

A heterogeneização dos aniões de tipo Keggin monossustituídos, nomeadamente os aniões PW_{11} e $SiW_{11}Co$, foi efetivamente conseguida usando uma matriz de sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio ou com grupos (R)-(+)- N,N -dimetil-1-feniletilpropilamónio, deixando como perspetiva de trabalho futuro a aplicação destes materiais como catalisadores heterogéneos realçando que se pretende que o último caso seja enantiosseletivo.

Keywords

Polyoxometalates, polyoxotungstates, oxidation, catalysis, hydrogen peroxide, styrenes

Abstract

Under the Master in Chemistry, with specialization in Organic Chemistry and Natural Products, will be presented in this thesis the synthesis, characterization and use of polyoxotungstates in oxidative catalysis in the presence of hydrogen peroxide.

Initially, in this work the synthesis of the Keggin-type monosubstituted anions in the form of tetrabutylammonium salts (TBA), in particular anions of the general formula $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$, where X = B, P or Si, and M = Mn, Cu or Co.

The characterization of the prepared compounds was performed by IR absorption spectroscopy and Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, elemental and thermogravimetric analysis of all the compounds prepared, only those containing Cu were not used in catalysis.

The organic substrates used in the homogeneous catalysis tests are styrene, α -methylstyrene, *p*-methylstyrene, α ,*p*-dimethylstyrene, *p*-chlorostyrene, *p*-methoxystyrene and *p*-nitrostyrene.

The best conditions chosen to perform the catalysis in homogeneous system and in the presence of hydrogen peroxide were: substrate (1 mmol), H₂O₂ 30% (4 mmol), catalyst (3 mol), 3 mL of acetonitrile and temperature of 80 °C, BW₁₁Mn being used as catalyst for the optimization of conditions for this study.

For all the catalytic studies the main product was found to results from the cleavage of the terminal double bond, except in the case of BW₁₁Mn for oxidation of *p*-methoxystyrene. The catalysts BW₁₁Mn and SiW₁₁Co present 100% conversion for almost all substrates, excluding *p*-methoxystyrene and *p*-nitrostyrene for both catalysts, and α ,*p*-dimethylstyrene in the case of BW₁₁Mn. In terms of selectivity, SiW₁₁Mn is the best catalyst for the product corresponding to the cleavage of terminal double bond, although being the catalyst with lower values of conversion.

The heterogenization of monosubstituted Keggin-type anions, and in particular PW₁₁ and SiW₁₁Co anions has been effectively achieved using a silica matrix functionalized with triethylpropylammonium groups or with (R)-(+)-*N,N*-dimethyl-1-phenylethylpropylammonium. A perspective for future work can be the application of these materials as heterogeneous catalysts, namely, in the second case, enantioselective catalysis.

Abreviaturas

δ	desvio químico (em ppm)
λ	comprimento de onda
GC	cromatografia gasosa
GC-MS	cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
h	horas
IV	infravermelho
L	ligando
POMs	polioxometalatos
ppm	partes por milhão
RMN	ressonância magnética nuclear
salen	<i>N,N'</i> -bis(salicilideno)etilenodiamina
SiAN	sílica gel funcionalizada com grupos trietilpropilamónio
SiAQ	sílica gel funcionalizada com grupos (R)-(+)- <i>N,N</i> -dimetil-1-feniletilpropilamónio
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	sílica gel funcionalizada com grupos aminopropilo
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{Et})_3$	sílica gel funcionalizada com grupos trietilpropilamónio
TBA	tetrabutilamónio
XM_{12}	anião de Keggin $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, X=B, P, Si, etc e M=W, Mo
XM_{11}	anião lacunar $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$, X=B, P, Si, etc e M=W, Mo
$\text{XM}_{11}\text{M}'$	anião monossubstituído $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$, X=B, P, Si, etc, M=W, Mo e M'=metais de transição, L = ligando
XM_9	anião trilacunar $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$, X=B, P, Si, etc e M=W, Mo
$\text{M}'_3(\text{XM}_9)_2$	anião sanduíche $[\{\text{M}'(\text{L})\}_3(\text{XM}_9\text{O}_{37})_2]^{m-}$, X=B, P, Si, etc, M=W, Mo e M'=metais de transição, L = ligando
$\text{M}'_4(\text{XM}_9)_2$	anião sanduíche $[\{\text{M}'(\text{L})\}_4(\text{XM}_9\text{O}_{37})_2]^{m-}$, X=B, P, Si, etc, M=W, Mo e M'=metais de transição, L = ligando

Índice

I. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Polioxometalatos	3
1.1.1. O anião de Keggin	4
1.1.2. Síntese e Caracterização de Polioxometalatos	7
1.1.3. Aplicações dos Polioxometalatos	9
1.1.3.1. Aplicação dos Polioxometalatos em Catálise	10
1.2. Fenómeno Catalítico.....	10
1.2.1. Catálise Oxidativa.....	12
1.2.2. Oxidação na Presença de H ₂ O ₂	14
1.2.3. Aniões Monossustituídos como Catalisadores	17
1.2.4. Catalisadores Suportados em Sílica	19
1.3. Plano Geral	22
II. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOMETALATOS DO TIPO KEGGIN.....	25
2.1. Introdução.....	26
2.1.1. Síntese de Polioxometalatos do Tipo Keggin	26
2.1.2. Caracterização de Polioxometalatos	27
2.1.3. Polioxometalatos Suportados em Sílica	28
2.2. Preparação e Estudos de Polioxometalatos	29
2.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região no Visível.....	31
2.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	32
2.3. Preparação e Estudos de Polioxometalatos Suportados em Sílica	33
2.4. Procedimento Experimental	40
2.4.1. Síntese de Polioxometalatos nas suas formas de Sais de TBA	40
2.4.1.1. Síntese de TBA ₄ H ₂ [BW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉]·2H ₂ O.....	40
2.4.1.2. Síntese de TBA ₄ [PW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉]·H ₂ O	41
2.4.1.3. Síntese de TBA ₄ H[SiW ₁₁ Mn(H ₂ O)O ₃₉]·2H ₂ O	41
2.4.1.4. Síntese de TBA ₄ H ₃ [BW ₁₁ Cu(H ₂ O)O ₃₉]·4H ₂ O.....	42
2.4.1.5. Síntese de TBA ₄ H ₂ [SiW ₁₁ Cu(H ₂ O)O ₃₉]·H ₂ O.....	42
2.4.1.6. Síntese de TBA ₄ H ₂ [SiW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉]·3H ₂ O	42
2.4.2. Síntese de Polioxometalatos nas suas formas em Sais de Potássio.....	43
2.4.2.1. Síntese de K ₆ [SiW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉]·12H ₂ O	43

2.4.2.2. Síntese de $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 7H_2O$	43
2.4.3. Síntese de Polioxometalatos Suportados em Sílica.....	43
2.4.3.1. Síntese de $[SiAN-XW_{11}M]$	43
2.4.3.2. Síntese de $[SiAQ-XW_{11}M]$	44
2.4.4. Técnicas e Métodos de Caracterização	44
III. OXIDAÇÃO DE ESTIRENOS	47
3.1. Introdução.....	48
3.2. Otimização das Condições de Catálise.....	51
3.3. Estudos de Oxidação do Estireno	54
3.4. Estudos de Oxidação do α -metilestireno, do p -metilestireno e do α,p -dimetilestireno	58
3.5. Estudos de Oxidação do p -cloroestireno, do p -nitroestireno e do p -metoxiestireno.....	68
3.6. Oxidação de Potenciais Intermediários de Reação.....	82
3.7. Procedimento experimental	84
3.7.1. Catálise oxidativa.....	85
3.7.1.1. Oxidação do α -metilestireno	85
3.7.1.2. Oxidação do estireno, do p -metilestireno, do α,p -dimetilestireno, do p -cloroestireno, do p -nitroestireno e do p -metoxiestireno	86
3.7.2. Síntese de 1-feniletano-1,2-diol	87
IV. CONCLUSÃO.....	89
V. BIBLIOGRAFIA.....	93

I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas verificou-se um aumento de interesse referente aos polioxometalatos (POMs) como catalisadores em reações de oxidação, devido à conjugação de vários fatores: a síntese fácil e económica, a grande variedade estrutural e, o facto de poderem ter diversas aplicações.¹⁻⁴ Outros argumentos importantes para a sua utilização em catálise oxidativa são a conhecida estabilidade térmica na presença de oxigénio, pois os POMs mais usados em catálise são estáveis acima de 350 °C e não são facilmente oxidados. Para além destas razões, o facto de poderem incorporar metais com elevados estados de oxidação reforça o seu potencial em catálise oxidativa e torna-os menos suscetíveis de serem oxidados.^{5,6}

Hoje em dia, a química verde ou sustentável tem um grande impacto em investigação e, assim, devemos ter isso em conta quando elaboramos novos sistemas catalíticos. A utilização de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) como oxidante nas reações de oxidação é muito atraente do ponto de vista da tecnologia industrial e da síntese em química orgânica, uma vez que é relativamente barato, amigo do ambiente e fácil de manusear. Assim, no âmbito deste trabalho, pretendem-se desenvolver novas condições catalíticas com POMs por via homogénea e heterogénea, utilizando H_2O_2 aquoso para oxidar compostos orgânicos.⁷

Os polioxometalatos estudados são polioxotungstatos que incluem metais de transição, nomeadamente Co^{II} , Fe^{III} e Mn^{III} . O conjunto de substratos orgânicos a transformar inclui compostos da família do estireno, de forma a tentar perceber o que poderá ter efeito na seletividade para a cisão C-C dessa dupla ligação terminal.

Além dos estudos realizados em meio homogéneo, também se prepararam polioxometalatos suportados em sílica, para futura aplicação como catalisadores heterogéneos em reações de oxidação.

Neste primeiro capítulo procura-se fazer uma abordagem aos polioxometalatos em geral e ao uso dos polioxotungstatos não suportados e suportados em sílica em catálise oxidativa com peróxido de hidrogénio. Tecem-se também algumas considerações sobre catálise oxidativa e sobre o uso do peróxido de hidrogénio como oxidante.

1.1. Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são agregados de determinados metais de transição, com estados de oxidação elevados, e de oxigénio, de fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_xO_y]^{n-}$, com $z \leq x$, e onde $M = Mo, W, V, Nb, Ta$ e $X =$ elemento geralmente do bloco d ou p , com ou sem prótons associados (Figura 1). São aniões que se caracterizam como agregados obtidos a partir da condensação de poliedros metal-oxigénio, MO_x .^{8,9} Assim, estes compostos são formados por subunidades MO_x onde o metal se encontra rodeado por átomos de oxigénio. Estas subunidades têm estruturas octaédricas, bipiramidais pentagonais ou piramidais quadrangulares, e partilham determinados átomos de oxigénio, o que leva a que, estruturalmente, tenham vértices, arestas ou faces em comum.⁸⁻⁹¹⁰

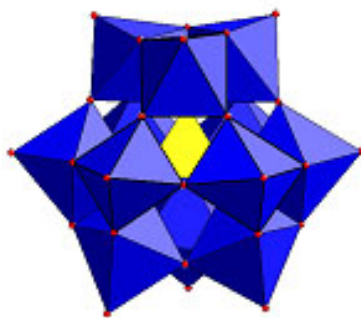


Figura 1 - Estrutura típica de um anião $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$.

Os polioxometalatos podem dividir-se em duas grandes famílias, a dos isopolianióes, $[M_xO_y]^{m-}$ e a dos heteropolianióes, $[X_zM_xO_y]^{n-}$. No caso da família dos isopolianióes, como se pode verificar pela sua fórmula geral, são compostos que apresentam apenas dois elementos na sua constituição, o oxigénio e um metal de transição que pode ser Mo, W, V, Nb, Ta, em estados de oxidação elevados. Na família dos heteropolianióes, para além do metal de transição e do oxigénio, existe outro elemento, indicado na fórmula geral como heteroátomo X, podendo existir um ou mais heteroátomos. O heteroátomo pode ser primário se este é imprescindível para que a estrutura se mantenha unida; por outro lado, pode ser secundário se o heteroátomo puder ser libertado deixando uma cavidade na estrutura. Os heteroátomos podem pertencer a quase todos os grupos da tabela periódica. Os POMs pertencentes a esta família

apresentam ainda variados valores de carga, conforme a estrutura e o tipo de elementos que os constituem.^{8,9}

Em geral, os POMs apresentam energia de solvatação e energia de rede baixas e a solubilidade deles é influenciada pelo tipo de contracatão. Os sais de K^+ , Na^+ ou NH_4^+ são solúveis em água, enquanto os sais de tetrabutylamónio (TBA) e de outros catiões orgânicos são solúveis em solventes orgânicos; neste último caso o solvente a usar depende do catião presente na estrutura. No caso de o contracatão ser H^+ , os POMs são solúveis em água e em alguns solventes orgânicos. Os POMs são ainda resistentes à degradação oxidativa e potenciais “armazenadores” de eletrões, em virtude de os seus elementos constituintes fundamentais (Mo, W e V) estarem, em geral, no seu estado de oxidação mais elevado.^{5, 8-11}

1.1.1. O anião de Keggin

Os aniões de Keggin, cujo nome é referente ao autor da primeira caracterização estrutural,¹² são heteropolianiões com a fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (XM_{12}), onde $M = Mo^{VI}$, W^{VI} e $X = P^V$, As^V , Ge^{IV} , Si^{IV} , B^{III} , Fe^{III} , Co^{II} , Al^{III} , entre outros. São ainda conhecidos aniões de Keggin em que existem dois tipos de metais, os chamados heteropolianiões mistos $[XM_{12-x}M'_xO_{40}]^{n-}$, onde M e M' podem ser Mo, W, V ou Nb.

Na estrutura que Keggin propôs o grupo central XO_4 encontra-se rodeado por 12 octaedros MO_6 , estando estes agrupados três a três. Assim, Keggin observou que existem 4 grupos (M_3O_{13}), cada um deles constituído por 3 octaedros MO_6 , onde cada octaedro partilha 3 dos átomos de oxigénio com os outros octaedros do mesmo grupo, e outros 2 átomos de oxigénio são partilhados com octaedros de grupos M_3O_{13} vizinhos. O último oxigénio dos 6 que falta referir encontra-se exclusivamente ligado ao metal por uma ligação de carácter múltiplo (oxigénio terminal). Dos 3 oxigénios que fazem de ponte entre os metais do mesmo grupo M_3O_{13} , só 2 deles fazem de ponte entre os metais de 2 octaedros MO_6 que constituem o grupo e o terceiro oxigénio encontra-se partilhado pelos 3 metais do mesmo grupo M_3O_{13} e pelo heteroátomo do polioxometalatos, Figura 2.8⁹

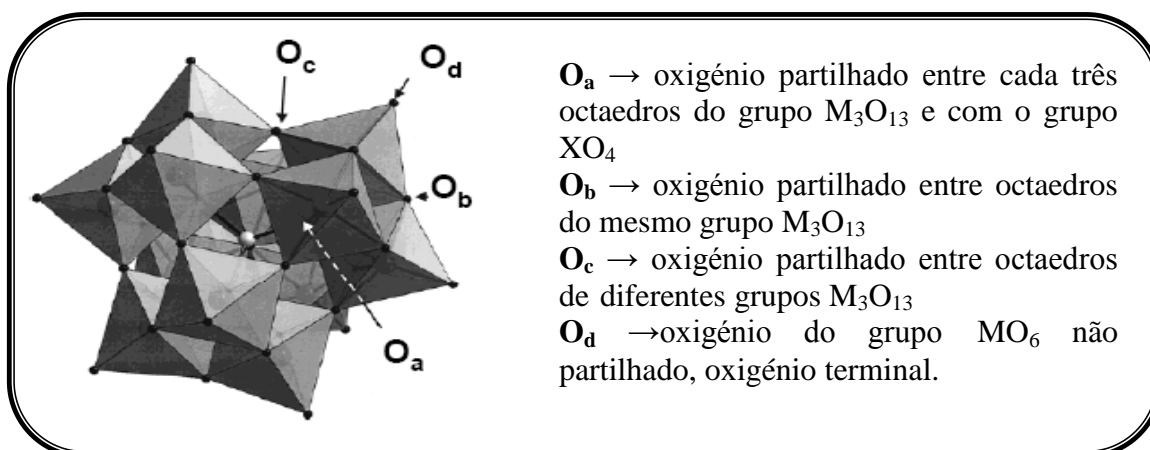


Figura 2 - Os diferentes tipos de oxigênios na estrutura do anião de Keggin.¹³

A partir do anião de Keggin, é possível identificar vários isômeros, que são obtidos por rotação de 60° de cada um dos grupos M_3O_{13} , de acordo com o proposto por Baker e Figgis¹⁴ e demonstrado na Figura 3. O isômero α é o anião de Keggin e o mais usual entre todos.^{15,16}

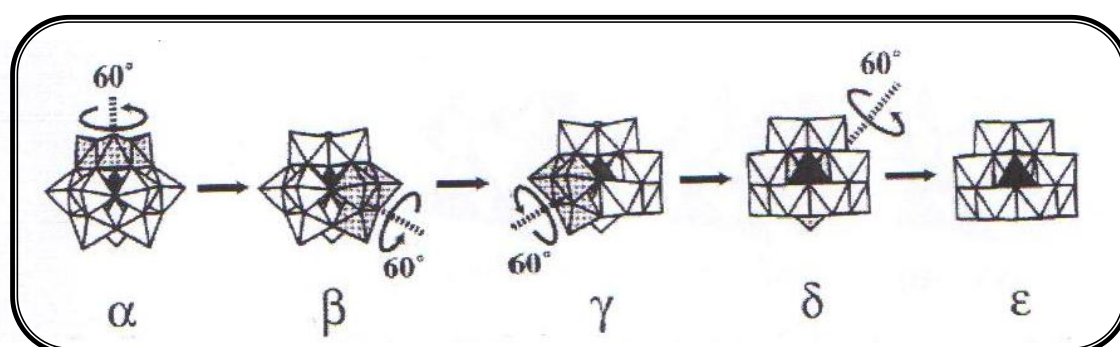


Figura 3 - Estruturas dos isômeros do anião de tipo Keggin.¹⁶

É ainda possível, a partir do anião de Keggin, formar derivados como os polioxoaniões lacunares, através da remoção de um ou mais íons metálicos e de átomos de oxigênio que se encontram ligados ao íon metálico (oxigênios terminais) (Figura 4).^{8,17}

Se houver apenas a remoção de um íon metálico, verifica-se a existência de uma lacuna com 5 átomos de oxigênio que podem atuar como átomos de coordenação devido à perda do grupo MO_4^{4+} . Assim, o anião de Keggin, $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, dá origem ao polioxoanião monolacunar, $\alpha-[XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ (XM_{11}).⁸

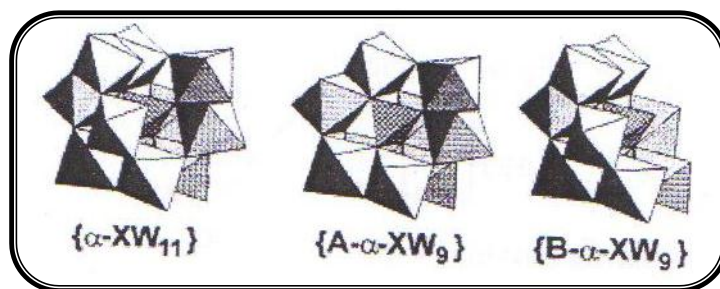


Figura 4 - Representação poliédrica de derivados lacunares do anião de Keggin.¹⁵

Partindo dos aniões monolacunares e tirando partido dos 5 oxigénios coordenantes, é possível colocar metais de transição que tenham uma esfera de coordenação octaédrica. Assim, o catião “encaixa” na lacuna do polioxoanião, XM_{11} , formando o anião monossubstituído, $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{q-}$ ($\text{XM}_{11}\text{M}'$), onde L é um ligando monodentado, tradicionalmente H_2O , OH^- , O_2 ou uma amina, que serve para completar a esfera de coordenação do metal que foi colocado na lacuna.⁸

Para além dos aniões monolacunares, podem formar-se também aniões trilacunares, cuja fórmula é $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$ (XM_9), onde há perda de 3 iões metálicos e de oxigénios que formam um grupo $\text{M}_3\text{O}_6^{6+}$. Este anião trilacunar pode encontrar-se na forma de dois isómeros, A e B, que dependem dos iões metálicos que são removidos. No anião A- α - XM_9 existe partilha de vértices, enquanto no B há partilha de arestas entre os octaedros de coordenação dos iões metálicos que são removidos.¹⁸ O anião trilacunar é um composto onde há 6 ou 7 átomos de oxigénio coordenantes, o que leva a que este composto seja altamente coordenante. Assim, tal como no caso dos aniões monossubstituídos, no caso dos aniões trilacunares também é possível adicionar metais de transição nas lacunas; só que, neste caso, são 3 metais de transição que são adicionados ao anião lacunar, obtendo-se assim um composto com uma fórmula geral $[\text{XM}_9\{\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\}_3\text{O}_{37}]^{p-}$.⁸

Outros compostos que se podem formar a partir dos aniões de Keggin são os do tipo sanduíche, que possuem dois aniões trilacunares separados por uma cintura de catiões metálicos. O número de catiões metálicos (3 ou 4) neste tipo de compostos vai depender da forma isomérica do anião sanduíche, que se encontra interligada à estrutura do anião trilacunar (se tem 6 ou 7 oxigénios coordenantes). Se o anião sanduíche tiver 3 catiões metálicos na sua cintura, irá estar sob a fórmula geral $[\{\text{M}'(\text{L})\}_3(\text{XM}_9\text{O}_{37})_2]^{m-}$, $[\text{M}'_3(\text{XM}_9)_2]$.¹⁷ No entanto, existem também casos em que há a entrada de 4 catiões metálicos na cintura; estes apresentam uma fórmula geral $[\{\text{M}'(\text{L})\}_4(\text{XM}_9\text{O}_{34})_2]^{m-}$,

$[M'_4(XM_9)_2]$.¹⁹ A obtenção de 3 ou 4 cátions metálicos na cintura está dependente do heteroátomo primário.

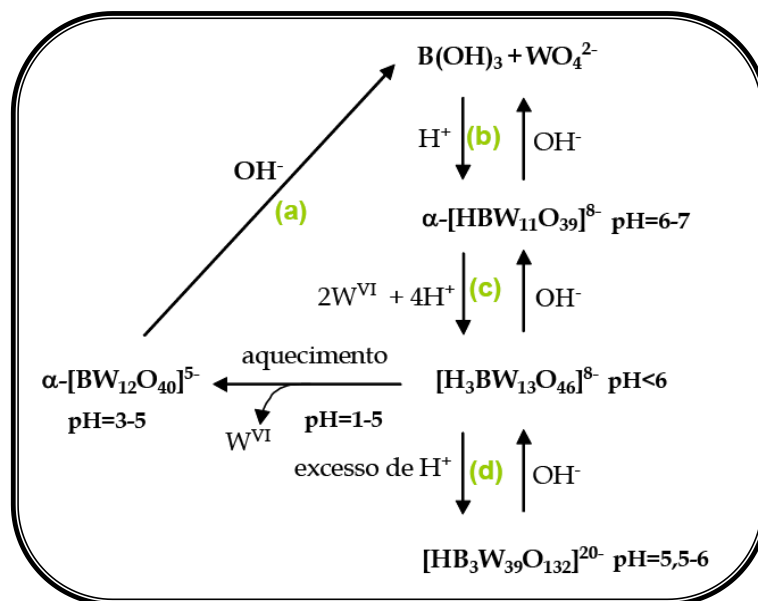
1.1.2. Síntese e Caracterização de Polioxometalatos

O procedimento para a síntese de polioxometalatos varia consoante o POM que queremos obter; deste modo, é necessário ter em conta alguns aspetos, como o tipo de estrutura (Keggin ou monolacunar, por exemplo), o metal de transição que constitui o POM, os tipos de heteroátomos primários e secundários e o seu contracatão.

Para a síntese de XW_{11} existem vários métodos descritos, um dos aspetos importantes durante a síntese é o pH da solução, pois este influencia a formação do anião lacunar e, consoante o heteroátomo primário, os valores de pH diferem: para $X = P$, pH = 5,0-5,5; para $X = Si$, pH = 6,0-6,7; para $X = B$, pH = 6,0-6,5.^{20,21}

Como a alcalinização de uma solução de XW_{12} ou a acidificação de uma solução que contém a espécie X e o anião tungstato, de onde resulta o isómero α . No caso do heteroátomo primário ser boro, é mais difícil obter o BW_{11} , devido a este ser um heteroátomo mais instável.²² Na obtenção de borotungstatos, o pH é um fator importantíssimo, como se pode verificar pelo Esquema 1.²² Como se demonstra, não se pode chegar ao anião lacunar partindo da espécie BW_{12} , uma vez que a sua alcalinização provoca a dissociação em boratos e tungstatos (Esquema 1a). O modo mais fácil de sintetizar o α - $[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ é a partir da acidificação de uma solução de boratos e tungstatos até pH \approx 6,5 (Esquema 1b). Se à solução se adicionar mais ácido, obtêm-se outras espécies de POMs (Esquema 1c e 1d).²²

Para a obtenção dos POMs monossustituídos adiciona-se à solução contendo XW_{11} uma solução aquosa do metal substituinte pretendido e, finalmente, um sal do contracatão desejado. Este método denomina-se método direto,¹⁸ já que não é necessário isolar previamente o anião lacunar ou o anião de Keggin. Muitas vezes preparam-se sais de um cátion como o potássio e, posteriormente, utilizam-se métodos de transferência de fase para um solvente orgânico, a partir do qual se isola o composto pretendido, embora seja difícil obter o anião lacunar na forma de sal de potássio puro.^{21,23}



Esquema 1 - Várias condições para a formação de borotungstatos.²²

Nos derivados do anião de tipo Keggin, as propriedades espectroscópicas são independentes do heteroátomo primário X.²⁴

Nos espectros de UV-Vis os polioxotungstatos têm duas bandas na zona do ultravioleta, ambas referentes a transferências de carga, onde a primeira corresponde à ligação $O_d \rightarrow W$ e a segunda banda é devida à ligação $O_b \rightarrow W$ ou $O_c \rightarrow W$ (Figura 2) e a sua posição varia conforme o tipo de anião presente na solução (XW_{12} ou XW_{11}).^{20,21,25}

Os aniões monolacunares substituídos (com a fórmula $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$) apresentam bandas na zona do visível que correspondem a transições $d-d$ do metal M, permitindo saber, pela forma da banda, o estado de oxidação em que o metal se encontra. Em certos casos, em vez das bandas de transição $d-d$ aparecem bandas de transferência de carga $M \rightarrow O$, de baixa energia, que se sobrepõem parcial ou totalmente às bandas $d-d$. Na espectroscopia de refletância difusa os compostos encontram-se em fase sólida e, geralmente, os espectros são idênticos aos obtidos em solução. Apenas se observam diferenças para compostos que se arranjam estruturalmente no estado sólido, ou se estiverem ligados em cadeia.²⁶

Nos espectros de infravermelho os aniões $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ apresentam bandas na região dos $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, que derivam das vibrações assimétricas $W-O_d$, $W-O_b-W$ e $W-O_c-W$. É possível identificar bandas características do heteroátomo primário X. As bandas dos aniões lacunares apresentam um desdobramento em relação às do anião de Keggin; isto deve-se à estrutura do anião lacunar ter menor simetria por causa da perda de um grupo MO^{4+} , o que leva a estrutura a rearranjar-se.¹³

Os POMs são compostos estáveis mesmo a altas temperaturas, o que permite a utilização da termogravimetria para se verificar a quantidade de moléculas de água presentes no complexo. No caso de o contracatão ser orgânico, como o TBA, por exemplo, também é possível detetar a sua presença e a sua quantidade.⁵

1.1.3. Aplicações dos Polioxometalatos

O aumento do número de aplicações dos POMs e seus derivados deve-se, em parte, à sua síntese, que possibilita a obtenção de grandes quantidades a um preço relativamente baixo. Como é possível colocar diversos heteroátomos, mesmo não metais, origina utilizações em diversas áreas para diferentes finalidades, pois com a introdução de certos heteroátomos as características dos POMs alteram-se.²⁷ Como já foi referido, a solubilidade dos POMs é diferente segundo a natureza do seu contracatão, sendo mais um exemplo de como é possível alterar as suas propriedades. Estes compostos possuem propriedades redox e a resposta fotoquímica, a condutividade iónica, a carga iónica e a sua massa molecular elevada possibilitam a utilização destes compostos em diversas áreas.^{26,28}

Tendo em conta as propriedades dos POMs, estes podem ser usados para revestimentos de superfícies metálicas com o objetivo de se tornarem resistentes à corrosão, no tratamento de resíduos nucleares, no branqueamento da madeira, como pigmentos de tintas, como elétrodos seletivos ou como sensores de gás.^{27,29}

Outra área completamente distinta onde os POMs começam a aparecer é em medicina, pois têm a vantagem de muitas das suas propriedades enunciadas anteriormente terem impacto no reconhecimento e na reatividade de macromoléculas biológicas.^{1,30,31} Outra vantagem é o elevado número de POMs potencialmente acessíveis, tanto por haver vários metais que podem funcionar como substituintes, como por o contracatão ser orgânico. A desvantagem é que a indústria farmacêutica funciona com base em compostos orgânicos e os POMs não são considerados orgânicos, embora possam ser solúveis em solventes orgânicos, dependendo do seu contracatão. Convém ainda referir que são mais baratos e fáceis de obter do que certos fármacos.³²

1.1.3.1. Aplicação dos Polioxometalatos em Catálise

Entre as diversas aplicações pode-se salientar a utilização dos polioxometalatos em catálise, onde se promovem as transformações de compostos orgânicos. Como já foi referido, dadas as inúmeras vantagens e a sua versatilidade, os POMs estão envolvidos em diversos tipos de catálise, nomeadamente em catálise ácida,³³ fotocatálise³⁴ e catálise oxidativa,^{35,36} tanto homogénea como heterogénea.³⁷

O uso de POMs como catalisadores começou quando se verificou que os heteropoliácidos com a estrutura de Keggin, $H_x[XM_{12}O_{40}]$, onde $X = B, As$ e Ge mas principalmente P ou Si e $M = W$ ou Mo , são ácidos de Brönsted bastante fortes, com pK_a menores do que os do ácido sulfúrico,³⁵ potencialmente aplicáveis em catálise ácida. Por outro lado, os POMs exibem transformações redox rápidas e reversíveis de vários eletrões sob condições suaves. As propriedades redox dos polioxotungstatos podem ser facilmente alteradas consoante o seu método de síntese de forma a permitir certas aplicações, bastando para isso alterar a sua composição química. A exibição destas propriedades redox por parte dos POMs leva a que estes sejam considerados bons catalisadores de oxidação.^{27,28}

Assim, o estudo de oxidações de substratos orgânicos em condições homogéneas e heterogéneas, catalisados por POMs, é uma área que continua em grande desenvolvimento.^{36,37}

1.2. Fenómeno Catalítico

A primeira situação que envolve reações catalíticas remonta aos primórdios da civilização, quando se começou a produzir álcool por fermentação. Mas foi em meados dos anos 30 do século XIX, que Berzelius utilizou pela primeira vez a palavra catálise.³⁸

A catálise é responsável pelo sucesso da indústria no século XX, e será também no século XXI um processo de grande importância para uma química mais sustentável. O desenvolvimento de novos produtos e processos químicos *amigos* do ambiente é de extrema importância, nomeadamente do ponto de vista económico.³⁹

Hoje em dia, a importância da catálise encontra-se associada principalmente às suas diversas aplicações, tanto a nível industrial, como na vertente da investigação na área da química. É indiscutível que dependemos da catálise para obter alguns materiais que são utilizados no dia-a-dia, como plásticos, combustíveis ou medicamentos. Estes

processos são também utilizados na melhoria da qualidade de vida, como na remoção de gases poluentes emitidos pelos motores e até mesmo o nosso organismo utiliza processos catalíticos no seu metabolismo, o que prova a importância que o fenómeno catalítico tem na nossa vida no dia-a-dia.

Um processo catalítico destina-se a melhorar uma reação química ou a proporcionar a obtenção de produtos diferentes; assim, a escolha acertada de um catalisador revela-se de extrema importância para a obtenção dos produtos pretendidos.

Todavia, pequenas modificações a nível estrutural de um catalisador podem ter consequências a nível dos produtos obtidos. Este facto desperta grande interesse na área de investigação em catálise: desenhar e modificar catalisadores para realizar reações de forma seletiva.³⁸

Assim, a seletividade do processo catalítico é o seu principal atributo. A seletividade reflete a habilidade do catalisador para direcionar a conversão de um reagente por uma via específica. A seletividade é tanto maior quanto menor a formação de produtos secundários. Deste modo, a seletividade pode ser definida, para cada produto, como a quantidade de produto sobre a quantidade total de produtos.

Um catalisador, para ser considerado bom, deve possuir tanto uma elevada atividade como uma boa estabilidade no tempo. Uma forma de verificar a atividade do catalisador é através da conversão, a uma determinada razão substrato/catalisador, sendo a conversão definida pela quantidade de substrato que reagiu a dividir pela quantidade inicial. A atividade ou eficiência do catalisador também pode ser medida pelo número de “turnover” (TON), que expressa a quantidade de substrato convertido por moles de catalisador utilizado. Uma reação catalítica também pode ser caracterizada pela frequência de “turnover” (TOF), isto é, a quantidade de substrato convertido, por mole de catalisador, por unidade de tempo.^{24,38}

Recentemente, o desenvolvimento nesta área tem-se baseado em processos catalíticos heterogéneos, devido às inúmeras vantagens que apresentam, nomeadamente a facilidade de separação do catalisador do meio reacional e, logo, a reutilização do mesmo e a sua caracterização.³⁷

Apesar de os tradicionais catalisadores heterogéneos apresentarem diversas vantagens, como elevada robustez, elevada eficiência catalítica sob condições agressivas, estabilidade e baixo custo de produção, apresentam como principais desvantagens o facto de a seletividade obtida ser bastante inferior quando comparada

com os catalisadores homogêneos e de exigirem normalmente altas temperaturas e/ou altas pressões. Assim, no sentido de se inovar, começaram a preparar-se novos catalisadores imobilizados, tendo como base os catalisadores homogêneos, em suportes sólidos porosos, combinando-se deste modo as melhores seletividades dos catalisadores homogêneos e a facilidade de remoção característica dos catalisadores heterogêneos, para ultrapassar assim as limitações associadas a ambos os tipos de catalisadores, homogêneos e heterogêneos, e na tentativa de aproveitar as melhores propriedades de cada um deles.

A imobilização dos POMs não só vem dar resposta às atuais preocupações ligadas à química verde, como permite a obtenção de novos catalisadores que mantenham as propriedades dos sistemas homogêneos e heterogêneos, nomeadamente estabilidade e facilidade de recuperação.^{37,38}

1.2.1. Catálise Oxidativa

As reações de oxidação de compostos orgânicos são reações de elevada importância.^{35,40} Incluem-se em inúmeras áreas de aplicação como as indústrias farmacêutica, petrolífera, agroquímica e de polímeros.

Assim, a catálise oxidativa é um processo que promove transformações em compostos orgânicos e, segundo o método de oxidação, podemos subdividir este tipo de catálise em três categorias:⁴¹

1. Auto-oxidação – onde o catalisador facilita a formação de radicais, o que favorece a reação do substrato com o oxigénio;
2. Oxidações em que o substrato se coordena ao metal;
3. Reações de transferência de oxigénio, onde há um interveniente que cede átomos de oxigénio (pelo menos um) a um metal de transição, originando assim intermediários que, posteriormente, transferem o átomo de oxigénio para o substrato.

Geralmente, as reações de oxidação geralmente são bastante exotérmicas, o que pode afetar a seletividade, quando comparadas com outros tipos de transformações.²⁴

Quando se fala em seletividade nos processos de síntese, pode-se estar a falar de três tipos: quimio-, regio- e estereosseletividade. A quimiosseletividade reflete o

problema de moléculas polifuncionalizadas e em que queremos que determinada reação ocorra preferencialmente ou só num grupo funcional. Em termos de regioseletividade, esta surge quando se tem um determinado grupo funcional que pode reagir de duas formas distintas, levando assim à formação de dois produtos isoméricos. A estereosseletividade retrata o caso de se poderem obter dois ou mais estereoisómeros, e uma reação é considerada estereosseletiva se apenas um dos estereoisómeros for obtido ou se um deles for maioritário.^{24,38}

Partindo do princípio que se pretendem reações com elevada seletividade, o desenvolvimento de catalisadores para melhorar a seletividade das reações torna-se assim num dos principais objetivos dos estudos catalíticos.

Este tipo de catálise pode ser elaborado tanto em meio homogéneo como heterogéneo. Em qualquer dos casos devem-se ter em conta alguns requisitos para encontrar compostos que possam funcionar como catalisadores de oxidação, como por exemplo:⁴¹

- ✓ O catalisador deve ser capaz de ativar seletivamente o oxidante e/ou o substrato;
- ✓ O catalisador deve ser estável em condições fortemente oxidantes;
- ✓ A reciclagem do catalisador deve ser um processo simples e quantitativo;
- ✓ No caso de se usar peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição em água e oxigénio;
- ✓ No caso de se usar oxigénio, o catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não seletiva.

A aplicação dos POMs em catálise oxidativa é relativamente recente e tem vindo a ser muito estudada, principalmente devido à sua versatilidade e compatibilidade para sistemas catalíticos “amigos” do ambiente. Os POMs podem ser usados tanto em catálise homogénea como heterogénea. Nos primeiros trabalhos em catálise com POMs do tipo Keggin substituídos por metais da 1ª série de transição, Katsoulis e Pope sugeriram que os POMs apresentavam propriedades semelhantes às metaloporfirinas dando origem à denominação “análogos inorgânicos de porfirinas” ou até “porfirinas inorgânicas”.^{42,43} De facto, estes dois tipos de espécies apresentam um centro metálico (Mn, Fe, etc.) inserido numa estrutura estável. Assim, os POMs surgiram como

catalisadores com propriedades potencialmente análogas às das metaloporfirinas, mas apresentando maior estabilidade no que diz respeito à degradação oxidativa.

1.2.2. Oxidação na Presença de H_2O_2

O oxidante ideal deve ter baixo custo, elevada seletividade e rapidez de reação, uma vez que a escolha deste determina a extensão da reação, ou seja, a viabilidade e a eficiência da reação. Além disso, a percentagem de oxigénio ativo, a facilidade de manuseamento e a segurança ambiental do processo também são fatores muito importantes. O teor em oxigénio ativo é calculado pela relação entre a massa de oxigénio que pode ser transferida para um substrato apropriado e a massa molar do oxidante.²⁴

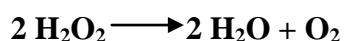
Existem vários oxidantes possíveis de usar como dadores de átomos de oxigénio, podendo-se destacar o O_2 , o H_2O_2 , o ozono (O_3), o hidroperóxido de *t*-butilo (*t*-BuOOH), o monopersulfato de potássio ($KHSO_5$), o iodossilbenzeno (PhIO), o hipoclorito de sódio ($NaClO$), entre outros. Todos estes têm percentagens de oxigénio ativo diferentes. O O_3 é um oxidante interessante do ponto de vista ambiental; contudo, é corrosivo, de armazenamento difícil e bastante dispendioso. Outro oxidante interessante é o iodossilbenzeno (PhIO) e os seus análogos, que levam a reações bastante seletivas catalisadas por complexos metálicos, mas o seu custo é elevado e tem como produto secundário o iodobenzeno.^{24,38,44}

O oxidante mais atraente, em princípio, é o O_2 (100% de oxigénio ativo). No entanto, este apresenta uma química muito complexa, pode resultar em combustão e conduz geralmente a baixa seletividade. Por outro lado, muitas vezes apenas um dos átomos do O_2 é utilizado produtivamente para oxidação (50% de eficiência atómica). Existe assim necessidade de desenvolver sistemas nos quais ambos os átomos do O_2 sejam utilizados eficazmente. Apesar disto, o oxigénio é o agente oxidante mais interessante, uma vez que está facilmente disponível, é “amigo” do ambiente, limpo e barato, produzindo água como único subproduto. Os sistemas catalíticos que o aplicam são, portanto, sistemas muito atrativos, principalmente para a indústria.³⁸

Após o O_2 o oxidante mais atrativo é o H_2O_2 , uma vez que, dos vários dadores de oxigénio, o peróxido de hidrogénio é dos que apresenta maior teor em oxigénio ativo (47%), para além de ser um oxidante comparativamente barato e o seu produto de redução ser apenas a H_2O . Pode-se assim dizer que o peróxido de hidrogénio é um

oxidante “verde”, pois apresenta uma toxicidade mínima e a química envolvida é inócua para o ambiente, não produzindo grandes quantidades de efluentes.⁴⁴

No entanto, uma das desvantagens do H_2O_2 é, tal como o O_2 , a complexidade da sua química. O peróxido de hidrogénio, usualmente comercializado em soluções aquosas diluídas, é termodinamicamente instável e decompõe-se lentamente em água e oxigénio (Equação 1). A decomposição depende da temperatura, do pH e da presença de impurezas como iões metálicos, óxidos ou hidróxidos metálicos. Porém, quando manuseado corretamente, o peróxido de hidrogénio é seguro, fácil de usar e apresenta, na embalagem comercial, uma velocidade de decomposição natural inferior a 1% ao ano.⁴⁵



Equação 1

Este oxidante mesmo anidro (apenas quando suportado) leva à presença constante de água no meio reacional, Equação 1, porque a água se forma no decorrer da reação. A presença de água no meio reacional pode levar a que esta reaja com alguns grupos funcionais presentes no substrato ou mesmo nos produtos, além de poder interferir com o catalisador. A H_2O pode inativar um catalisador com metais de transição ou torná-los menos seletivos, uma vez que compete com o substrato ou com o oxidante na ligação ao centro ativo do catalisador.⁷

Para além das vantagens já mencionadas anteriormente, é de referir que o H_2O_2 é um bom oxidante, quer em meio ácido quer em meio básico, uma vez que, em meio alcalino, gera a espécie HO_2^- , fortemente nucleofílica, e em meio fortemente ácido origina o equivalente a um catião OH^+ , um poderoso eletrófilo. Este oxidante reage lentamente com certos substratos (alcenos), mas podemos aumentar a sua reatividade com a adição de compostos com metais de transição, que convertem o H_2O_2 em espécies químicas diferentes, mais ativas.⁷

Assim, existem diversas maneiras de aumentar a reatividade do H_2O_2 , proporcionando a criação destas espécies mais reativas, como:⁷

- ✓ Reação de H_2O_2 com complexos metálicos incluindo Ti^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} (centros d^0) ou Pd^{II} e Pt^{II} (centros d^8), dando origem a grupos peroxo ou hidropoxo coordenados, em que a ligação O–O permanece intacta;

- ✓ Formação de complexos com grupos oxo altamente reativos, através da aplicação de H_2O_2 como dador de oxigénio a metais como Fe^{III} , Ru^{III} e Mn^{III} ;
- ✓ Decomposição do H_2O_2 e formação de radicais OH^\bullet , altamente reativos, na presença de metais como Fe^{II} e Ti^{III} .

Quando se utiliza H_2O_2 como oxidante, um fator que temos que levar em consideração é o solvente que devemos usar, pois alguns solventes podem acarretar problemas quando misturados com H_2O_2 . Normalmente, com este oxidante utilizam-se solventes miscíveis com água, como álcoois ou acetonitrilo, pois outros solventes como a acetona não são apropriados, uma vez que formam peróxidos explosivos, os ésteres e o dimetilsulfóxido são passíveis de oxidação e a dimetilformamida interage com catalisadores metálicos. Assim, os solventes que se devem usar são os que não possuem uma natureza reativa, como o acetonitrilo, o benzeno ou o diclorometano. No entanto, a escolha do solvente depende do tipo de reação que se pretende. No caso de reações que envolvem radicais não se devem usar éteres, álcoois ou solventes clorados.⁷

Apesar de o H_2O_2 apresentar algumas limitações, este oxidante tem sido utilizado em reações de epoxidação, oxidação de álcoois, aldeídos, cetonas, cadeias laterais de arenos, hidroxilação de alcenos e alcanos e funcionalização de compostos orgânicos naturais, entre outros.^{37,38,45}

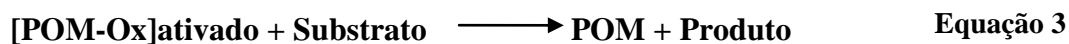
A oxidação de um substrato com H_2O_2 catalisada por complexos metálicos pode ocorrer por diversos mecanismos, envolvendo a cisão da ligação peroxo por via homolítica ou heterolítica, dependendo do complexo de metal de transição e também, em menor extensão, das condições reacionais.⁴⁶

As reações de oxidação, por via homolítica, de substratos orgânicos com H_2O_2 , são catalisadas por metais de transição, por exemplo $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. Este processo envolve a formação de radicais livres e de intermediários, sendo que este processo é complexo a nível do seu mecanismo, difícil de controlar e geralmente não seletivo.²⁴

No que diz respeito às reações por via heterolítica, o catalisador contém metais de transição como o Cr, Mo, V, Ti ou W, normalmente em estados de oxidação que correspondem às suas configurações eletrónicas d^0 . O centro metálico facilita a rutura heterolítica da ligação peróxido O-O e o substrato é, muitas vezes, oxigenado na esfera

de coordenação do complexo metálico. Este tipo de mecanismo não envolve a formação de radicais, logo este processo é mais seletivo do que o anteriormente mencionado.^{24,38}

No caso dos polioxometalatos como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos com H₂O₂ como oxidante, o processo de oxidação pode-se dar tanto por via homolítica como por via heterolítica, dependendo do tipo de substrato. Há referência à possibilidade do catalisador ser ativado como espécie intermediária, como por exemplo espécies oxo, peroxo ou hidropoxo, que vão depois oxidar o substrato orgânico (Equações 2 e 3).⁴⁷ Este tipo de mecanismo é observado muitas vezes na oxidação de alkenos com H₂O₂ na presença de POMs.



No caso de se estar na presença de POMs substituídos por metais de transição, como XW₁₁M, a ativação do peróxido de hidrogénio pode ocorrer simultaneamente no W e no M, quer por via homolítica quer heterolítica.⁴⁶

1.2.3. Aniões Monossubstituídos como Catalisadores

Nas últimas décadas há trabalhos publicados sobre a utilização de polioxometalatos como catalisadores de oxidação, em ambos os meios, homogéneo e heterogéneo. Estes estudos incluem peróxido de hidrogénio e outros dadores de átomos de oxigénio como oxidantes, na oxidação de compostos orgânicos na presença de polioxometalatos.^{36,37,47-52}

Nos anos 80, Pope e seus colaboradores mostraram a importância da acessibilidade do metal de transição substituído no que diz respeito ao uso destes compostos como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos.^{42,43}

Nos primeiros estudos publicados, os POMs monossubstituídos foram utilizados na oxidação de alkenos usando iodosilarenos como oxidante. Nestes ensaios, Hill e Brown usaram os aniões [PW₁₁M(H₂O)O₃₉]⁵⁻, M^{II} = Mn e Co, sugerindo inicialmente a ocorrência de uma transferência de oxigénio do oxidante para o POM substituído, ficando desta forma o polioxoanião ativado, havendo depois a transferência do oxigénio para o substrato orgânico.⁵³

Hill *e seus colaboradores* também apresentaram os primeiros resultados envolvendo a oxidação de alcanos, mas usando hidroperóxido de *t*-butilo como oxidante e utilizando os mesmos POMs substituídos com $M^{II} = Co, Cu, Mn$ e Fe .⁵⁴

Mizuno *e seus colaboradores* estudaram a atividade catalítica de vários POMs monossustituídos, $TBA_5[PW_{11}M(H_2O)O_{39}]$ com $M = Co, Mn, Cu, Ni$ e Fe na presença de O_2 na oxidação de alcenos, obtendo o epóxido como produto principal. Neste trabalho foi estudado o efeito de solventes diferentes e da presença de vários aldeídos como cocatalisadores, verificando-se que a presença destes aumenta a atividade catalítica.⁵⁵

Para além destes trabalhos, os aniões monossustituídos $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{m-}$, onde $X = P$ ou Si e $M = Co, Mn, Cu, Fe, Cr, Ni$ ou Ru ($XW_{11}M$), foram estudados na oxidação de uma grande gama de substratos, usando diversos solventes ou misturas de solventes e também uma variedade de oxidantes. De uma maneira geral pode-se dizer que a oxidação de alcenos catalisada por POMs substituídos, numa grande variedade de condições reacionais, dá origem a vários produtos como epóxidos, álcoois alílicos, cetonas alílicas, ácidos carboxílicos e aldeídos.⁴⁸

A utilização dos POMs substituídos como catalisadores e usando H_2O_2 como oxidante teve o seu início no fim da década de 80. A maioria dos trabalhos publicados envolve o uso de condições bifásicas e de catálise de transferência de fase. De facto, van Bekkum *e seus colaboradores* foram dos primeiros a utilizar o H_2O_2 como oxidante, tendo verificado que a adição de um metal de transição à estrutura do POM provoca uma elevada taxa de decomposição do peróxido de hidrogénio.⁵⁶

O grupo de Kuznetsova estudou a decomposição do peróxido de hidrogénio catalisada por polianiões monossustituídos por metais de transição, em solução de acetonitrilo, e dividiu-os em três grupos:⁵⁷

- ✓ Aqueles que decompõem rapidamente o H_2O_2 (Co^{II} , Cu^{II} e Ru^{IV});
- ✓ Aqueles com valores de decomposição moderada (Mn^{II} , Cr^{III} e Fe^{III});
- ✓ Aqueles com pequena ou nenhuma decomposição (Ni^{II} e Ti^{IV}).

Assim, um dos principais objetivos na catálise oxidativa na presença de H_2O_2 é o uso de POMs substituídos estáveis que, para além de não se decomporem na presença do peróxido de hidrogénio, também não o decomponham. Outro fator que pode influenciar a atividade catalítica de um polioxoanião monossustituído com metais de

transição são os diversos ligandos que podem estar coordenados ao metal. Para estudar este efeito Kuznetsova utilizou o $PW_{11}Fe(L)$, L = vários ligandos como H_2O ou OH^- , como catalisador na oxidação do benzeno na presença de H_2O_2 .⁵⁷

Outro fator que pode influenciar a atividade catalítica dos POMs na presença de H_2O_2 é a existência de prótons na estrutura do polioxometalato. O grupo de Kholdeeva estudou este efeito na oxidação do tioanisol com o composto de Ti^{IV} , $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$. Outra observação efetuada por este grupo foi a alteração da atividade catalítica na presença de vários contracatiões.⁵⁸

Assim, na presença de peróxido de hidrogénio, os polioxometalatos do tipo Keggin monossustituídos podem funcionar como catalisadores na oxidação de diversos substratos orgânicos. A sua atividade catalítica vai depender de vários fatores, sendo um dos mais importantes a natureza do metal de transição presente na estrutura do polioxoanião. Para além disso, também vai depender do ligando que está coordenado a esse metal, do solvente que se vai usar, da existência ou não de prótons na estrutura do POM e também do contra-íão utilizado.

O nosso grupo de investigação por sua vez, já efetuou vários estudos catalíticos com POMs na oxidação diversos substratos orgânicos, incluindo alcenos, alcanos, ciclo-alcenilbenzenos, alquilbenzenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.^{5,24,36-38,50-52}

1.2.4. Catalisadores Suportados em Sílica

Existem várias metodologias utilizadas na imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos. Um aspeto comum a todas as metodologias é a necessidade de compreender previamente a química superficial dos compostos que se pretende imobilizar e do material onde se vai imobilizar. De acordo com o tipo de interações que podem existir entre o suporte e o composto a imobilizar, podem-se distinguir genericamente quatro metodologias de imobilização:⁵⁸

1. A encapsulação, quando ocorre oclusão física devido a restrição de tamanho e/ou interações de fraca intensidade entre o complexo e o sólido;
2. A imobilização por interações eletrostáticas, quando ocorre permuta iónica do complexo com carga e iões do material de suporte;

3. A ancoragem, quando há formação de ligações covalentes entre o complexo e o material: neste caso podem ser consideradas a ancoragem direta do complexo ao material, através da coordenação do centro metálico ou ligação através do ligando, e a ancoragem via “spacers”, quando o suporte é previamente funcionalizado com moléculas que posteriormente se ligam ao complexo;
4. A adsorção física, onde as interações π - π desempenham um papel fundamental na interação entre o suporte e o complexo.

Entre os diferentes materiais porosos, a sílica é um dos materiais mais utilizados na heterogeneização de uma grande variedade de catalisadores. Este facto deriva essencialmente de um conjunto de propriedades químicas e físicas que só uma estrutura covalente inorgânica consegue reunir, nomeadamente:⁵⁹

- ✓ Baixo custo;
- ✓ Fácil manuseamento;
- ✓ Elevada área superficial;
- ✓ Grande gama de tamanhos dos poros;
- ✓ Elevada resistência mecânica;
- ✓ Elevada estabilidade térmica e física da matriz inorgânica;
- ✓ Elevada porosidade;
- ✓ Baixa toxicidade;
- ✓ Estabilidade em soluções aquosas.

Todas estas características fazem do material em questão um excelente suporte com diversas aplicações, entre as quais como fase estacionária em colunas cromatográficas de troca iónica, a catálise e os sensores eletroquímicos.⁶⁰⁻⁶²

A compreensão química da morfologia da sílica é fundamental para o conhecimento da sua reatividade e permitir a exploração de novas vias para a heterogeneização de catalisadores homogéneos. No que toca à sua estrutura química, esta pode ser constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 distribuídas aleatoriamente e unidas entre si por ligações Si-O-Si no interior e de grupos silanol dispersos por toda a superfície. Dependendo da posição dos grupos silanol, estes podem ser denominados consoante a Figura 5.⁶³

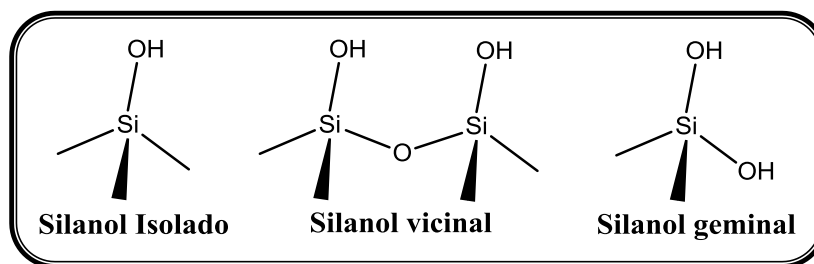


Figura 5 – Grupos silanol encontrados na superfície da sílica.

Os grupos silanol que se encontram na superfície da matriz tornam a sílica suscetível para imobilização de diferentes substâncias.

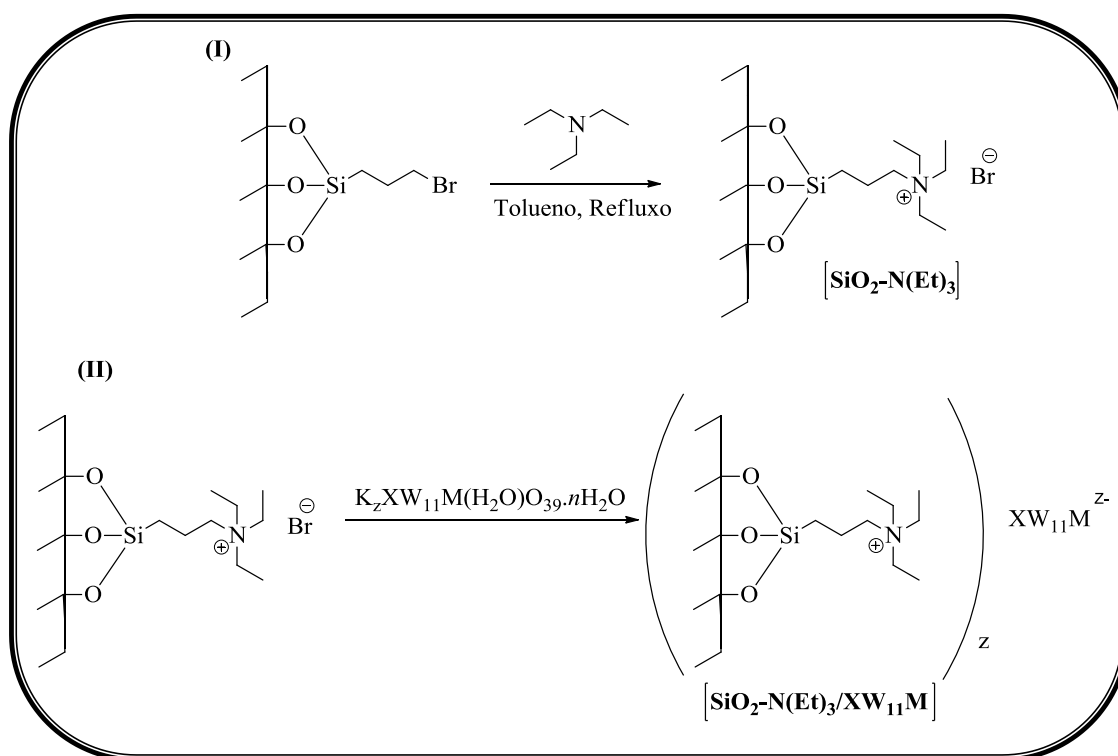
Partindo da sílica para a obtenção de materiais híbridos é necessário recorrer à ativação dos grupos silanol superficiais, o que é conseguido através da eliminação de água residual, pelo aquecimento da sílica sob vácuo. Depois desta ativação, a imobilização de grupos funcionais é realizada a partir de reações entre a matriz de sílica ativada com silanos do tipo Y_3Si-R , onde Y pode ser um haleto, uma amina ou um alcóxido. Este é um exemplo de ativação dos grupos silanol para executar posteriormente a imobilização.⁶⁴

Na última década tem-se registado um aumento na procura de novos suportes porosos para a heterogeneização de POMs, entre os quais podemos encontrar sílicas, carvões ativados, zeólitos, aluminas, zircónia e titânia.^{38,65,66} No que diz respeito à imobilização de polioxometalatos em sílica, verifica-se que os aniões do tipo Keggin, $[XM_{12}O_{40}]$, onde M = Mo ou W, são os mais estudados. Mas, no entanto, existe um elevado interesse na imobilização de polioxometalatos substituídos com metais de transição, $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ (X = P, Si, B ou Al), uma vez que já se começaram a estudar em diferentes tipos de sílica.^{38,65,67-70}

No que diz respeito à utilização de polioxometalatos monossustituídos com metais de transição imobilizados em sílica, em sistemas catalíticos heterogêneos, excluindo a fotocatalise, aqueles apresentam ainda um estudo reduzido.⁶⁷ Só foi encontrada na literatura referência à imobilização de POMs monossustituídos em sílica funcionalizada com grupos aminopropilo, $SiO_2-(CH_2)_3NH_2$, e com grupos trietilpropilamónio quaternários, $SiO_2-(CH_2)_3N^+(Et)_3$, não existindo qualquer referência ao uso destes materiais na oxidação de estireno ou derivados.^{37,71}

A imobilização de aniões do tipo Keggin em $SiO_2-(CH_2)_3N^+(Et)_3$, ocorre segundo vários passos. O primeiro passo consiste em preparar o suporte sólido,

$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Et})_3$ segundo uma reação de substituição nucleofílica, entre a sílica funcionalizada com grupos bromopropilo ($\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Br}$) e a trietilamina ($\text{N}(\text{Et})_3$) sob refluxo em tolueno (Esquema 2-I). Posteriormente, é criada uma suspensão aquosa de $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Et})_3$, à qual é adicionada uma solução aquosa contendo os sais de potássio de POMs monossubstituídos, à temperatura ambiente durante 8 horas, obtendo-se assim o material híbrido (Esquema 2-II). O material resultante deste procedimento deverá apresentar a coloração característica do ião metálico substituinte do POM utilizado.³⁷



Esquema 2 – Método de síntese para obter polioxotungstatos suportados em sílica.³⁷

Os materiais híbridos constituídos por sílica funcionalizada com grupos orgânicos permitem imobilizar os aniões do tipo Keggin por meio de ligações eletrostáticas.

1.3. Plano Geral

Neste trabalho serão preparados aniões do tipo Keggin monossubstituídos sob a forma de sais de tetrabutilamônio (TBA), com a fórmula geral $[\text{XW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$, onde $\text{X} = \text{B}, \text{P}$ ou Si e $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$ ou Co . Realizar-se-ão ensaios catalíticos com sais de

TBA dos polioxotungstatos, em que o $M = \text{Mn}$ e Co , juntamente com os POMs onde $M = \text{Fe}$, sendo que estes compostos foram sintetizados por colegas de Laboratório.

Serão desenvolvidos novos sistemas catalíticos eficientes em meio homogéneo, que permitam a utilização do peróxido de hidrogénio na oxidação do estireno, do α -metilestireno, do *p*-metilestireno, do α,p -dimetilestireno, do *p*-nitroestireno, do *p*-metoxiestireno e do *p*-cloroestireno.

Posteriormente, serão preparados POMs imobilizados em sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio e com grupos (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilpropilamónio, com os polioxotungstatos PW_{11} e SiW_{11}Co , para além de se efectuar a sua caracterização. Deixando como perspectiva de trabalho futuro a aplicação destes materiais como catalisadores heterogéneos realçando que se pretende que como grupo (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilpropilamónio seja enantiosseletivo.

II. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIOXOMETALATOS DO TIPO KEGGIN

2.1. Introdução

A preparação e a caracterização de um conjunto de sais de TBA com aniões do tipo $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ e de polioxometalatos suportados em sílica foram efetuadas no âmbito do trabalho descrito nesta tese e constituem o tema principal deste capítulo. Assim, o capítulo começa com uma breve revisão bibliográfica sobre síntese e caracterização de compostos relacionados.

2.1.1. Síntese de Polioxometalatos do Tipo Keggin

Geralmente, os polioxotungstatos do tipo Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ e $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$ são preparados por acidificação controlada de soluções aquosas que contêm o oxoanião simples (WO_4^{2-}) e uma espécie com o heteroátomo principal (por exemplo, HPO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , H_3BO_3 , etc). Por este método obtêm-se, geralmente, aniões na forma isomérica α , já que esta é a mais estável em meio aquoso. Em muitos casos é possível preparar as espécies lacunares por simples alcalinização das soluções aquosas contendo os compostos de Keggin. No entanto, no caso do heteroátomo X ser igual a B este procedimento não se pode aplicar, como já foi referido no capítulo 1.

A obtenção dos polioxotungstatos é alcançada, normalmente, pela adição de contracatiões apropriados, como os catiões dos metais alcalinos (ex. K^+ , Na^+ , Cs^+) ou catiões alquilamónio (ex. tetrabutilamónio). Os sais dos metais alcalinos mais leves são geralmente solúveis em água. Os sais que contêm catiões alquilamónio são frequentemente insolúveis em água, podendo ser no entanto recristalizados em solventes orgânicos. Muitos polioxometalatos são de difícil obtenção na forma de sal, pelo que pode ser necessário encontrar o contracatião ou combinações de contracatiões adequados.

Os sais de potássio de $XW_{11}M$, com X não metal, são os mais utilizados em estudos em solução aquosa e são conhecidos vários métodos genéricos para a sua preparação:^{20,21,72}

Método 1. Após isolamento do sal de potássio de XW_{11} , faz-se reagir este em solução aquosa ou em suspensão, a quente, com uma solução contendo o catião metálico pretendido, utilizando uma quantidade deste último superior ao valor estequiométrico;

Método 2. Para uma solução aquosa contendo o anião XW_{12} e o catião metálico pretendido, adiciona-se de $KHCO_3$ ou KCH_3COO , lentamente e a quente, até ao valor de pH necessário para a conversão total de XW_{12} em XW_{11} (pH = 5.0-5.5 para $X = P$, 6.0-6.7 para $X = Si$ e Ge). Este método não se aplica quando $X = B, As$ ou Zn ;

Método 3. Para uma solução aquosa contendo uma espécie com o elemento X e tungstato, na proporção molar de 1:11, respetivamente, acidifica-se até aos valores de pH indicados para o método 2. No caso de $X = B$ o pH da solução é ajustado até 6.3 e só depois é adicionado o H_3BO_3 . Em seguida adiciona-se, lentamente, uma solução aquosa do metal substituinte (M^{m+}) pretendido e, finalmente, um sal de potássio.

2.1.2. Caracterização de Polioxometalatos

Em solução aquosa, os complexos $XW_{11}M$ apresentam um conjunto de propriedades espectroscópicas muitas vezes independentes de X .²⁴

Geralmente, os espectros eletrónicos dos aniões do tipo Keggin apresentam duas bandas de absorção na região do ultravioleta, onde a primeira destas bandas, em solução aquosa, aparece na zona dos 190 nm, e corresponde a transferência de carga dos átomos de oxigénio terminal para o tungsténio, $O_d \rightarrow W$. A segunda banda é observada entre $\lambda = 255 - 270$ nm para XW_{12} ou $\lambda = 245 - 256$ nm para XW_{11} sendo atribuída a transições de transferência de carga $O_b \rightarrow W$ ou $O_c \rightarrow W$. (Figura 2).^{20,21,25}

Na espectroscopia de refletância difusa os compostos encontram-se em fase sólida e, geralmente, os espectros são idênticos aos obtidos em solução.

Nos espectros de infravermelho estes compostos apresentam bandas na região dos $600-1200\text{ cm}^{-1}$, que derivam das vibrações assimétricas $W-O_d$, $W-O_b-W$ e $W-O_c-W$ (Figura 2). É possível identificar bandas características ($X = B$, $\sim 910\text{ cm}^{-1}$; $X = P$, $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$; $X = Si$, $\sim 930\text{ cm}^{-1}$) embora estes valores sejam para sais de potássio ou de sódio e sofram ligeiras alterações na presença de outros contracatiões.^{13,24}

Nos espectros de Raman estes compostos apresentam bandas na região entre $950-1000\text{ cm}^{-1}$, que derivam das vibrações simétricas e assimétricas $W-O_d$; outra banda na região $500-650\text{ cm}^{-1}$, referente à vibração simétrica $W-O_c-W$; uma banda na região $850-920\text{ cm}^{-1}$, que deriva da vibração assimétrica $W-O_b-W$.^{13,24}

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) apresenta-se como uma das técnicas mais importantes na caracterização estrutural de heteropolianiões em

solução. Os aniões de Keggin monolacunares e alguns substituídos, XW_{11} e $XW_{11}M$, respetivamente, foram estudados em solução por RMN de ^{183}W . O núcleo de ^{183}W tem spin nuclear $\frac{1}{2}$ e uma abundância natural isotópica não muito baixa (14,27%). De acordo com considerações de simetria o anião monolacunar XW_{11} apresenta seis sinais, devido à perda de simetria associada à remoção de um WO_4^+ , de intensidades relativas 2:2:2:2:2:1. Os complexos de fórmula geral $XW_{11}M$, se M for um catião metálico diamagnético, originam espetros de RMN de ^{183}W com um único sinal. Se M for paramagnético não se observam, em princípio, os sinais dos W vizinhos deste.^{24,73}

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrónica (RPE) é uma técnica útil para a identificação da geometria de coordenação à volta do metal M ou para determinar o estado de oxidação de M, sendo esta técnica utilizada para os compostos com M paramagnético que não se consegue visualizar no RMN de ^{183}W .^{24,73}

Tourné e Tourné sistematizaram os difratogramas de raios X de pós de sais de K^+ , NH_4^+ e Rb^+ e de aniões $XW_{11}M$ e XW_{11} , tendo concluído que os compostos cristalizam num pequeno número de famílias estruturais, dependendo do número de catiões na fórmula molecular. Para além desta dependência, também dependem do número de moléculas de água de cristalização. Os sais de TBA de aniões da família $XW_{11}M$, com $X = P, Si$ e $M^{II,III}$ = metais da 1ª série de transição, apresentam uma fórmula molecular idêntica e pertencem a outra série isomorfa diferente da dos sais de potássio e de amónio.^{5,24,74}

Os POMs são compostos estáveis mesmo a altas temperaturas, o que permite a utilização da termogravimetria para se verificar a quantidade de moléculas de água presentes no complexo, perdidas por aquecimento até aos 200-220 °C. Alguns aniões podem ser estáveis a temperaturas até aos 500 °C dependendo de X e, em menor escala, de M. Através de alguns estudos já efetuados pode-se chegar à conclusão que a estabilidade térmica destes compostos segue a seguinte ordem:^{5,24}

fosfotungstatos > silicotungstatos > borotungstatos

2.1.3. Polioxometalatos Suportados em Sílica

Dentre os polioxometalatos suportados em sílica, os aniões do tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, com molibdénio ou tungsténio são os mais estudados. Mas existem algumas referências enunciando a imobilização de polioxometalatos substituídos por metais de transição $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{q-}$ ($X = P, Si, B$ ou Al) em diferentes tipos de

sílica. Quanto ao uso de uma sílica funcionalizada, esta é descrita com $M = \text{Fe, Co, Zn}$ ou Ni .^{37,38,67,68}

Deste modo, podemos encontrar neste trabalho uma metodologia para a síntese e caracterização de complexos de polioxotungstatos suportados em sílica quimicamente modificada, particularmente em sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamônio quaternários, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Et})_3$, e com grupos $(R)-(+)-N,N$ -dimetil-1-feniletilamônio quaternários, sendo esta uma sílica funcionalizada com uma amina quirál.

Uma vez que a imobilização destes aniões do tipo Keggin ocorre segundo vários passos, já enunciados no

Esquema 2, em que o primeiro passo consiste na substituição do grupo funcionalizado no suporte sólido. Posteriormente, é criada uma suspensão aquosa de $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Et})_3$, à qual é adicionada uma solução aquosa contendo os sais de potássio de POMs monossubstituídos. O procedimento é semelhante no caso da sílica funcionalizada com uma amina quirál.

Os materiais obtidos foram caracterizados usando técnicas como a espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), dispersão no Raman (FT-Raman), assim como microscopia eletrônica de varrimento (SEM), além da análise elementar.

2.2. Preparação e Estudos de Polioxometalatos

Na Tabela 1 encontram-se os sais de TBA dos polioxometalatos sintetizados, tendo em vista a sua utilização nos estudos catalíticos. Os métodos utilizados na preparação dos POMs estão de acordo com os apresentados na literatura.^{13,20,24,75} O principal método utilizado na síntese dos POMs foi o método direto, em que se adicionam os vários sais dos elementos constituintes do POM em questão. No caso dos POMs de fósforo, em algumas ocasiões partiu-se do ácido fosfotúngstico, com acerto de pH e posterior adição do metal em questão. Foram também preparados no nosso laboratório, no âmbito de outro trabalho, outros compostos que se usaram em catálise, depois de gentilmente cedidos [BW_{11}Co , PW_{11}Co , BW_{11}Fe , PW_{11}Fe e SiW_{11}Fe]. As fórmulas finais, que se encontram apresentadas na Tabela 1, representam a concordância entre as análises elementares e as termogravimétricas de cada um dos polioxometalatos. Nesta tabela é possível ver, além dos resultados obtidos para as análises elementares e para as termogravimetrias, os valores esperados para cada caso.

Tabela 1 - Fórmulas moleculares e resultados das análises elementares dos polioxometalatos sintetizados neste trabalho^(a).

POMs sintetizados	Fórmula Molecular	C (%)	H (%)	N (%)	H₂O (%)	TG (%)
BW₁₁Mn	TBA ₄ H ₂ BW ₁₁ Mn(H ₂ O) ₃₉ .2H ₂ O	20,05 (20,56)	3,96 (3,89)	1,48 (1,50)	1,05 (0,96)	30,6 (27,4)
PW₁₁Mn	TBA ₄ PW ₁₁ Mn(H ₂ O) ₃₉ .H ₂ O	20,68 (20,56)	4,02 (3,88)	1,55 (1,50)	0,66 (0,48)	29,6 (26,9)
SiW₁₁Mn	TBA ₄ HSiW ₁₁ Mn(H ₂ O) ₃₉ .2H ₂ O	20,59 (20,48)	3,95 (3,87)	1,54 (1,49)	1,09 (0,96)	28,6 (27,3)
BW₁₁Cu	TBA ₄ H ₃ BW ₁₁ Cu(H ₂ O) ₃₉ .4H ₂ O	20,03 (20,32)	3,96 (3,84)	1,56 (1,48)	1,99 (1,90)	30,0 (28,0)
SiW₁₁Cu	TBA ₄ H ₂ SiW ₁₁ Cu(H ₂ O) ₃₉ .H ₂ O	20,45 (20,52)	4,04 (3,88)	1,49 (1,50)	0,75 (0,48)	27,8 (26,8)
SiW₁₁Co	TBA ₄ H ₂ SiW ₁₁ Co(H ₂ O) ₃₉ .3H ₂ O	20,66 (20,35)	3,86 (3,84)	1,52 (1,48)	1,40 (1,43)	27,9 (27,6)

(a) Os resultados apresentados entre parêntesis correspondem aos valores calculados.

Os termogramas foram registados na gama dos 40-800 °C com o objetivo de determinar a percentagem de água de hidratação, assim como confirmar a quantidade de cátions orgânicos correspondentes à fórmula molecular dos compostos preparados.

Na Figura 6 pode ver-se um exemplo de um desses termogramas, em que se verifica que os materiais são ligeiramente hidratados (perda até aos 200 °C) e pode observar-se também a respetiva perda total de massa até 720 °C.

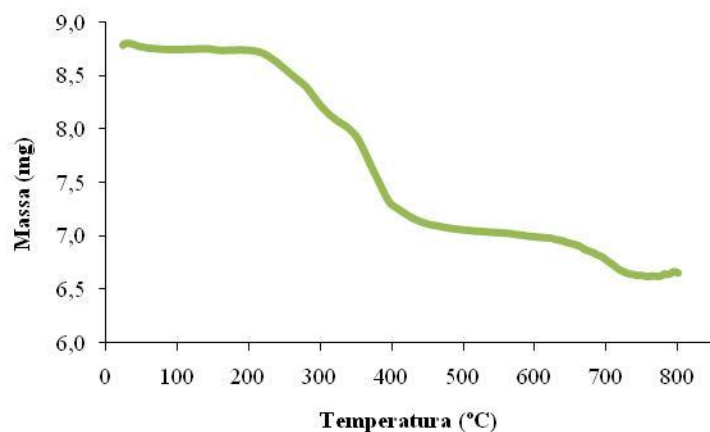


Figura 6 - Termograma do composto SiW₁₁Co.

2.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região no Visível

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia eletrônica na zona do visível, de modo a podermos confirmar o estado de oxidação do ião metálico substituinte.

Todos os compostos sintetizados apresentam as cores características do ião metálico substituído, sendo por isso aguardado que os espectros eletrônicos obtidos sejam idênticos ao que corresponde ao metal em questão, quer em solução, quer no estado sólido. Na Tabela 2 são apresentados os valores obtidos na caracterização, que foi executada em acetonitrilo; logo, é de esperar uma pequena variação quando comparados com os valores em água, que foram retirados da literatura.^{20,21,24,38,72} Comparando os resultados obtidos com os da literatura, concluímos que, de uma forma geral, os presentes resultados se encontram de acordo com os tabelados.

Efetuaram-se também os espectros de refletância difusa, onde era de esperar uma variação dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores. É de salientar que, no caso do SiW_{11}Cu , os valores dos máximos de absorção em solução e no sólido diferem significativamente, uma vez que, em solução, o composto obtido se torna verde, enquanto que no estado sólido é roxo, o que vai influenciar o comprimento de onda absorvido na região do visível.

Tabela 2 - Valores de comprimento de onda (nm) obtidos para os máximos de absorção.

POM	Visível (Acetonitrilo)	Visível (Sólido)	Visível (Água) ^(a)
BW₁₁Mn	436,5*	420*	476; 515*
PW₁₁Mn	481,5; 520,5*	481; 521*	495; 526
SiW₁₁Mn	479,5; 521*	490,5; 521*; 838	490; 521; 800
BW₁₁Cu	418*; 775	420*; 728	781
SiW₁₁Cu	370,5*; 420*; 461*	420,5*; 525; 632,5*	870
SiW₁₁Co	479; 516*	497*; 532	500*; 549

(a) valores encontrados na referência²¹ (*) considerados como “ombros”.

No caso do SiW_{11}Co , devido à solução preparada conter apenas acetonitrilo, verificamos que o pico se transforma em ombro e vice-versa; podemos comprovar este facto comparando os espectros em solução e de refletância difusa (Figura 7).⁷²

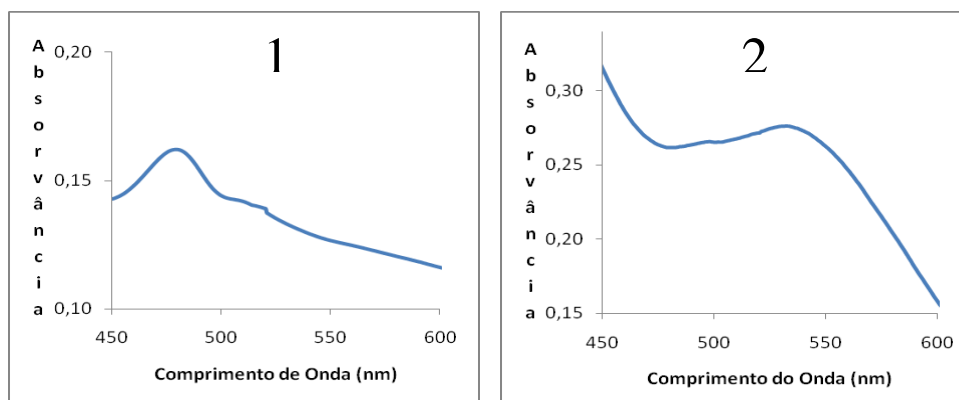


Figura 7 - Espectros do sal de TBA de SiW_{11}Co , 1) visível em acetonitrilo; 2) refletância difusa.

2.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos para as bandas de absorção no infravermelho relativas às vibrações dos polioxoaniões dos compostos preparados. Estas bandas aparecem na região dos 500 a 1100 cm^{-1} . A atribuição das bandas foi efetuada segundo os dados disponíveis na literatura.^{13,24} Na zona dos 900 a 920 cm^{-1} aparece a banda característica da ligação Si-O_a e B-O_a e na zona dos 1050 a 1080 cm^{-1} a da ligação P-O_a , sendo assim possível distinguir os polioxometalatos. Para além disso, todos os espectros de infravermelho dos sais de tetrabutilamónio apresentam, como se pode ver na Figura 8, vários sinais nas regiões dos $1100 - 1550\text{ cm}^{-1}$ e dos $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$, característicos do contracatão tetrabutilamónio.

Tabela 3 - Bandas de absorção no infravermelho (cm^{-1}) dos POMs sintetizados.

POM	$\nu_{\text{as}}(\text{X-O}_a)^a$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$	$\delta_{\text{as}}(\text{O-X-O})^a$
BW₁₁Mn	902	958	902	828	529
PW₁₁Mn	1055	952	884	811; 748*	513
SiW₁₁Mn	918; 878	955	918; 878	793	531
BW₁₁Cu	900	956	900	830	527
SiW₁₁Cu	919	964	919	805	539
SiW₁₁Co	905	958	905	805	540

(a) X=B, P ou Si; (*) considerados como “ombros”.

Também é possível identificar, em todos os espectros, as bandas características da água estrutural: uma banda larga perto de 3500 cm^{-1} , atribuída à elongação assimétrica

da ligação O-H e outra banda perto de 1600 cm^{-1} , atribuída à deformação angular das ligações H-O-H.^{24,73}

Na Figura 8 ainda podemos realçar que para $M = \text{Mn}$, Cu ou Co verificamos a presença de bandas na região $600 - 1000\text{ cm}^{-1}$ que correspondem às vibrações dos polioxoaniões correspondentes. Ainda é possível verificar que existe um alargamento das bandas $\text{SiW}_{11}\text{Co} > \text{SiW}_{11}\text{Mn} > \text{SiW}_{11}\text{Cu}$.

A elaboração destes espectros de infravermelho foi feita após cada síntese e podemos concluir que, no precipitado final, se obteve sempre o polioxometalato pretendido.

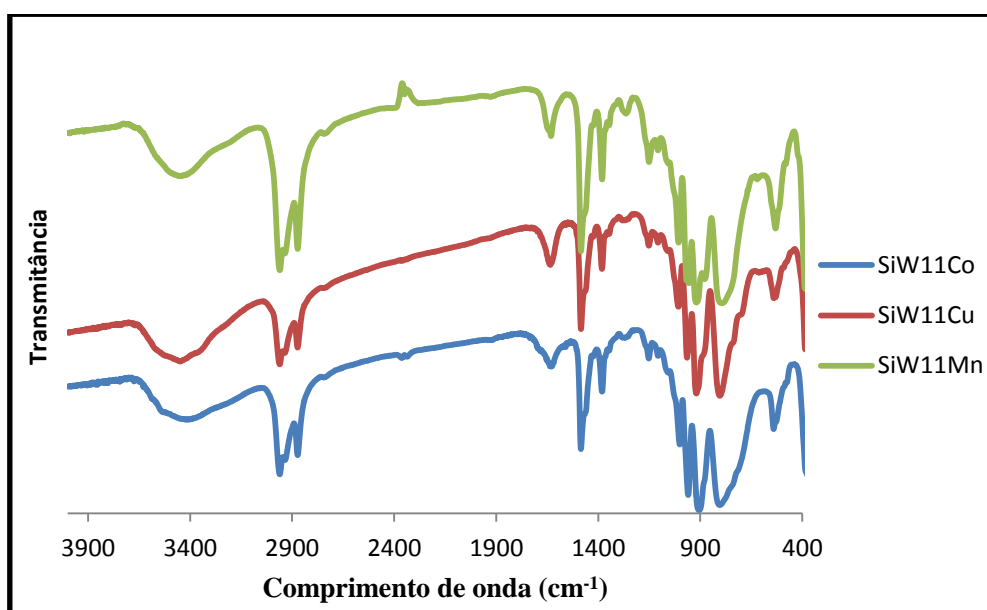


Figura 8 - Espectros de infravermelho (em KBr) dos compostos de silício sintetizados.

2.3. Preparação e Estudos de Polioxometalatos Suportados em Sílica

No âmbito do objetivo principal deste subcapítulo, realizou-se com sucesso a imobilização dos aniões SiW_{11}Co e PW_{11} nos suportes de sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio, sendo o composto final designado por SiAN, pois não apresenta nenhum centro quiral na sua estrutura, e de sílica funcionalizada com grupos correspondentes ao sal de amónio da (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilamina designada por SiAQ, pois possui um centro quiral, tendo como base os procedimentos já descritos no capítulo anterior. A imobilização dos aniões acima ocorreu em várias etapas, como descrito anteriormente no

Esquema 2.

Os dados analíticos (Tabela 4) permitem constatar a substituição dos átomos de bromo pelas moléculas de trietilamina ou (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilamina, respetivamente. Além disso, os resultados permitiram determinar a quantidade de POM imobilizado no material: por grama de SiAN-SiW₁₁Co, SiAQ-SiW₁₁Co, SiAN-PW₁₁ e SiAQ-PW₁₁ foram imobilizados 86, 76, 57 e 60 µmol de anião, respetivamente.

Tabela 4 – Dados analíticos^a dos novos materiais de polioxotungstato suportados.

Elemento	C	H	N	Co	Si	W	Amina ^{b,c}	“Loading” ^c
SiAN	9,7 (9,6)	2,3 (1,9)	0,95 (1,25)	--	--	--	889	--
SiAQ	9,7 (9,6)	1,4 (1,6)	0,76 (0,86)	--	--	--	614	--
SiAN-SiW ₁₁ Co	6,8 (6,9)	1,7 (1,9)	0,84 (0,89)	0,60 (0,52)	24,1 (28,8)	17,4 (18,0)	--	86
SiAQ-SiW ₁₁ Co	7,6 (7,8)	1,6 (1,5)	0,63 (0,70)	0,60 (0,43)	25,3 (31,2)	15,3 (14,7)	--	76
SiAN-PW ₁₁	7,6 (7,6)	1,5 (2,1)	0,55 (0,99)	--	27,2 (31,8)	11,6 (11,4)	--	57
SiAQ-PW ₁₁	8,5 (8,1)	1,5 (1,5)	0,53 (0,73)	--	27,9 (32,2)	12,1 (12,1)	--	60

(a) Valores teóricos entre parêntesis; (b) Valores de amina que entraram no suporte sólido; (c) Valores encontram-se em µmol.

De modo a verificar a existência do anião no material final, foi obtido o espectro de IV do suporte de sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio, (SiAN), na ausência de POM, representado na Figura 9, para identificar as bandas características do suporte. Assim, o espectro de IV de SiAN apresenta três bandas características da matriz de sílica e correspondentes aos modos vibracionais das ligações Si-O:³⁸ 1095, 806 e 462 cm⁻¹. As bandas que caracterizam a funcionalização do suporte de sílica são de fraca intensidade, quando comparadas com as bandas da estrutura da sílica e do polianião, observando-se a 2996 e 2962 cm⁻¹ duas bandas de absorção características da vibração de elongação assimétrica dos grupos CH₂ das cadeias alifáticas e a 1384 cm⁻¹ a vibração

da ligação C-N característica dos grupos trietilpropilamônio. As bandas na região dos 1635 cm^{-1} juntamente com a banda a 3469 cm^{-1} são atribuídas à presença das moléculas de água existentes no suporte de sílica. Contudo, a banda registada a 3469 cm^{-1} também é atribuída à vibração de elongação da ligação O-H dos grupos silanol presentes em SiAN. É de salientar que os espectros de IV dos suportes SiAN e SiAQ apresentam as mesmas bandas, sendo que seria de esperar que o espectro do suporte SiAQ exibisse mais bandas referentes ao anel aromático. Mas, como foi constatado a partir da análise elementar, houve uma diminuição da quantidade de amina quiral que entrou no suporte sólido em relação à trietilamina, o que leva a que as bandas referentes ao anel aromático sejam pouco intensas ficando mesmo sobrepostas com as bandas do suporte sólido.

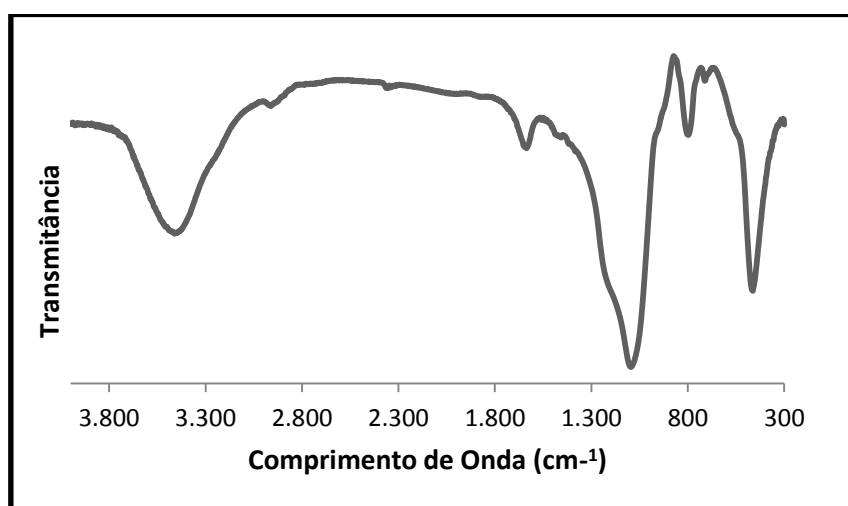


Figura 9 – Espectro de infravermelho do suporte SiAN.

Na Tabela 5 apresentam-se resumidamente as bandas de absorção no infravermelho e difusão de Raman para os polioxometalatos SiW_{11}Co e PW_{11} e das suas respetivas formas suportadas. As principais bandas que caracterizam o polianião encontram-se na região dos $300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e foram atribuídas com base em dados existentes na literatura para estes POMs.^{13,37,38}

Tabela 5 – Resultados da espectroscopia vibracional IV e FT-Raman^a dos sais de potássio dos aniões imobilizados e dos seus respetivos materiais.

Posição das bandas (cm ⁻¹)						
FT-IR	$\nu_{as}(X-O_a)$	$\nu_{as}(W=O_d)$		$\nu_{as}(W-O_b-W)$	$\nu_{as}(W-O_c-W)$	SiO ₂ -Amina
FT-Raman ^a		$\nu_s(W=O_d)$	$\nu_s(X-O_a)$		$\nu_s(W-O_c-W)$	
SiW ₁₁ Co	903	959		903	801, 693	
		<i>974</i>	<i>897</i>		<i>526</i>	
SiAN-SiW ₁₁ Co	904	947		904	803 ^b , 699	1090, 803 ^b , 466
		<i>957</i>	<i>893</i>			
SiAQ-SiW ₁₁ Co	904	948		904	802 ^b , 710	1094, 802 ^b , 466
		<i>960</i>				
PW ₁₁	1095, 1044	958		888	808, 732	
		<i>981, 964</i>	<i>912</i>			
SiAN-PW ₁₁	1095 ^b	943 ^b		917	802 ^b	1095, 802 ^b , 494
		<i>988, 963</i>	<i>887</i>			
SiAQ-PW ₁₁	1096 ^b	948 ^b		919	803 ^b	1096, 803 ^b , 467
		<i>994, 973</i>	<i>899</i>			

(a) Os valores obtidos por difusão de Raman encontram-se representados em itálico (b) Sobreposição das bandas do POM e do seu respetivo material.

Na Figura 10, apresentam-se os espectros de IV dos materiais SiAN-SiW₁₁Co e SiAQ-SiW₁₁Co e do respectivo sal de potássio do anião imobilizado, onde são visíveis duas bandas (1090 e 466 cm⁻¹) características da sílica e correspondentes ao modo vibracional assimétrico (ν_{as}) da elongação da ligação Si-O e da vibração de deformação (δ) da ligação Si-O-Si. As bandas de absorção dos polianiões nos novos materiais foram de difícil atribuição, uma vez que os suportes apresentam bandas intensas na mesma região do espectro, sobreponíveis com as bandas de POM correspondente. Contudo, a banda de absorção a 947 cm⁻¹ para o material SiAN-SiW₁₁Co e 948 cm⁻¹ para o SiAQ-SiW₁₁Co, é atribuída à vibração assimétrica da ligação W=O_d e a absorção a 904 cm⁻¹ para ambos os POMs imobilizados é atribuída inequivocamente ao modo vibracional assimétrico (ν_{as}) da ligação W-O_b-W do POM.

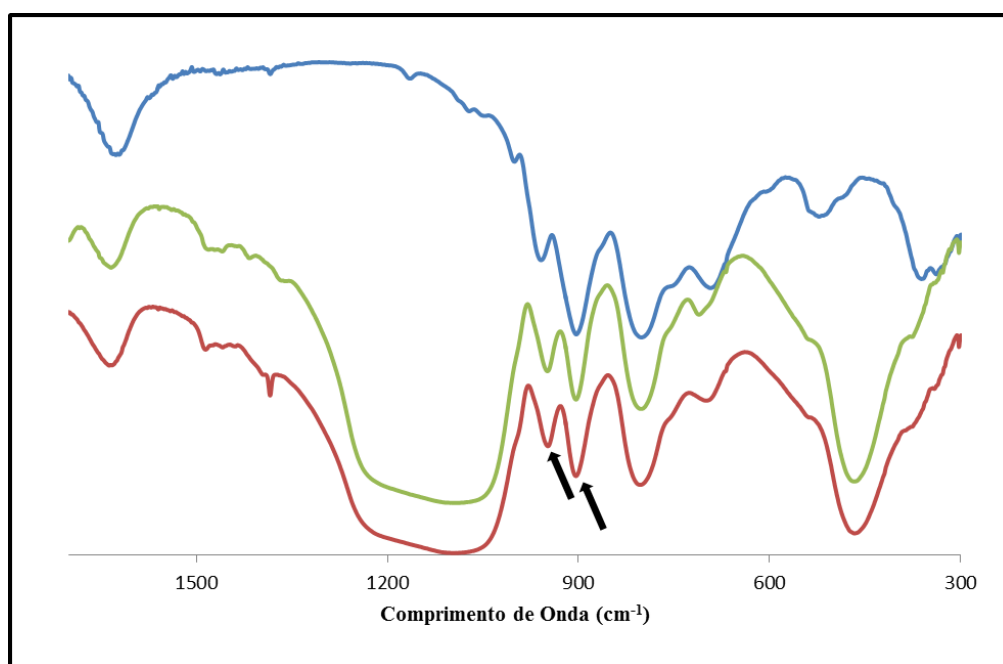


Figura 10 – Espectros de IV do sal de potássio de SiW₁₁Co a azul, SiAQ-SiW₁₁Co a verde e SiAN-SiW₁₁Co a vermelho.

A espectroscopia de IV apresenta limitações, no que diz respeito à identificação do polianião nos novos materiais de sílica, SiAN-POM e SiAQ-POM, pois há o problema de sobreposição de bandas. Ao contrário do que acontece na espectroscopia de IV, em Raman não existe esta limitação, uma vez que apenas são visíveis as bandas relativas ao POM, o que facilita a identificação do polioxometalatos no seu suporte.

Assim, recorreu-se à espectroscopia de FT-Raman para a caracterização dos novos materiais (Tabela 5).

A atribuição das bandas para o sal de potássio dos aniões em estudo baseou-se nos dados disponíveis na literatura.^{13,38} Os espectros de FT-Raman das sílicas funcionalizadas com as duas aminas utilizadas não apresentam nenhum sinal do suporte na região de 1100 a 50 cm^{-1} .

A Figura 11 apresenta o espectro de FT-Raman do sal de potássio do anião PW_{11} e das suas respetivas formas suportadas, SiAN-PW_{11} e SiAQ-PW_{11} .

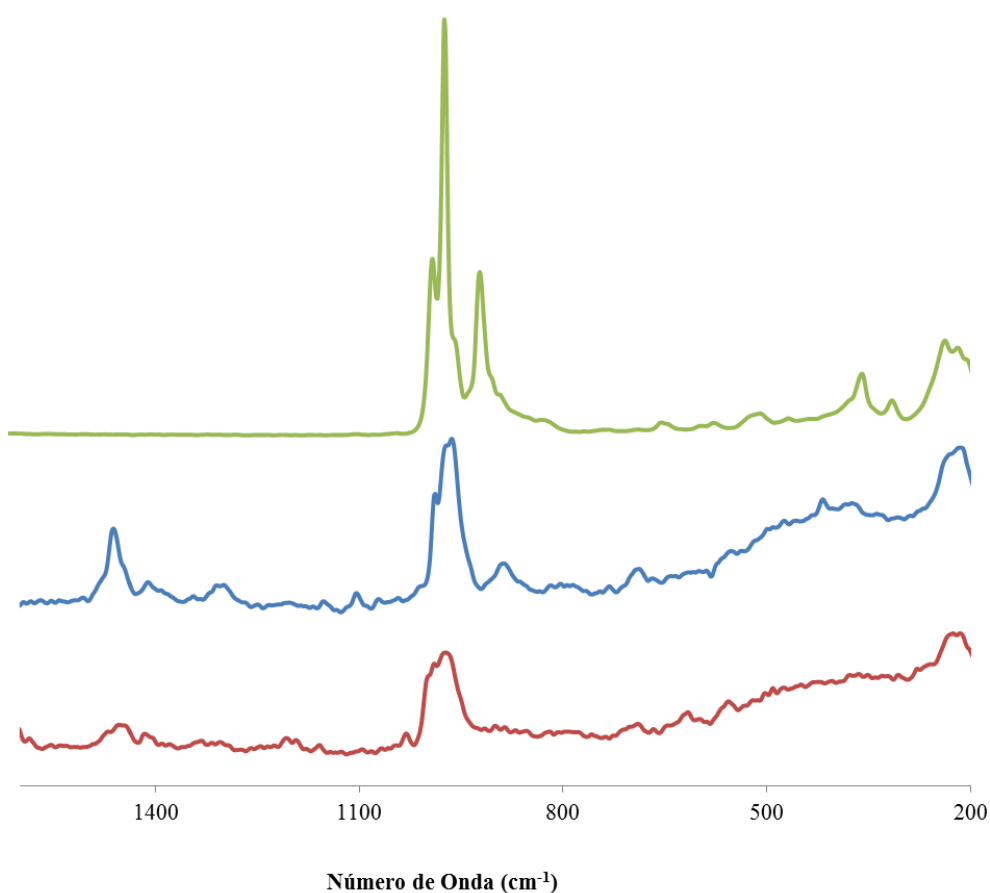


Figura 11 - Espectros de FT-Raman dos compostos: sal de potássio do PW_{11} a verde, SiAN-PW_{11} a azul e SiAQ-PW_{11} a vermelho.

Na Figura 11 os espectros mostram que, quer o anião quer o seu material, apresentam as bandas características do polianião. De salientar que o espectro de FT-Raman do anião PW_{11} apresenta quatro bandas que o caracterizam a 981, 964, 912 e

216 cm^{-1} correspondentes à $\nu_s(\text{W}=\text{O}_d)$, as duas primeiras bandas e $\nu_s(\text{P}-\text{O}_a)$, e $\nu_s(\text{W}-\text{O}_a)$, as outras duas bandas, respetivamente. Por sua vez, o espectro de FT-Raman da correspondente forma suportada, SiAN-PW₁₁, apresenta quatro bandas, cujos valores registados foram: 988, 963, 887 e 216 cm^{-1} correspondentes à $\nu_s(\text{W}=\text{O}_d)$, para as duas primeiras bandas e $\nu_s(\text{P}-\text{O}_a)$ e $\nu_s(\text{W}-\text{O}_a)$, as outras duas bandas, respetivamente. E o SiAQ-PW₁₁ apresenta quatro bandas cujos valores registados foram: 994, 973, 899 e 214 cm^{-1} correspondentes às mesmas vibrações que nos casos dos compostos anteriores. É possível verificar que o ligeiro desvio das bandas a 912 cm^{-1} para o sal de potássio do anião PW₁₁ e 887 cm^{-1} para o material SiAN-PW₁₁ e 899 cm^{-1} para o material SiAQ-PW₁₁, pode estar relacionada com a mudança de catião. O SiAQ-PW₁₁ também apresenta um desvio nas bandas a 994 e 973 cm^{-1} , que pode derivar do mesmo motivo, uma vez que o catião é diferente do que encontramos em SiAN-PW₁₁.

Como conclusão dos estudos de IV e FT-Raman realizados, aparentemente a estrutura do polianião é mantida durante o processo de imobilização. Contudo, os estudos prosseguiram com a realização das imagens de SEM das partículas de sílica antes do processo de imobilização e depois desse processo com os diferentes polianiões utilizados (Figura 12).

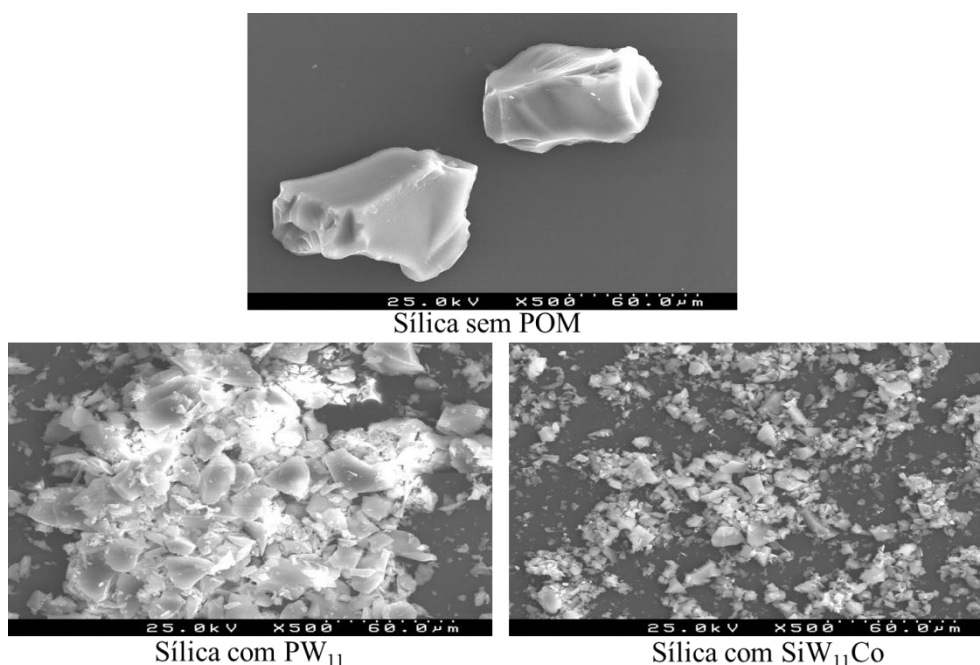


Figura 12 – Imagens de SEM que ilustram a sílica com e sem os polioxometalatos, em que a sílica se encontra funcionalizada com a amina quiral.

As imagens de SEM dos materiais sintetizados e do material de partida para esta síntese foram adquiridas com a finalidade de permitir observar eventuais alterações na morfologia da sílica que possam ter ocorrido durante o processo de imobilização. Os dados da Figura 12 sugerem que a imobilização não provocou grandes alterações na morfologia, no entanto é possível verificar que as partículas de sílica ficaram mais pequenas.

2.4. Procedimento Experimental

Os reagentes comerciais utilizados na síntese destes materiais foram adquiridos a várias empresas e não foram submetidos a qualquer purificação prévia.

Todas as reações descritas decorreram, dentro de uma *hotte* bem ventilada, seguindo as normas de segurança estabelecidas pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Nos tópicos seguintes descrevem-se os vários procedimentos de síntese desenvolvidos para a preparação de polioxometalatos monossustituídos e como foram caracterizados por meio de análise elementar, termogravimetria, espectrofotometria de UV/Vis, espectrofotometria de refletância difusa, espectroscopia de IV e FT-Raman.

2.4.1. Síntese de Polioxometalatos nas suas formas de Sais de TBA

Os polioxometalatos sintetizados na forma deste sal foram utilizados posteriormente nos estudos de catálise homogénea.

2.4.1.1. Síntese de $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A preparação do anião $[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ foi efetuada a partir de três soluções aquosas: (a) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7.25 g, 20 mL); (b) KMnO_4 (0.10 g) e HNO_3 (3.28 mmol) em 10 mL; (c) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.30 g) em 10 mL. Acidificou-se a solução (a) até à obtenção de $\text{pH} \approx 6$ com HCl 6M, em seguida adicionou-se H_3BO_3 (0.5 g) e aqueceu-se à temperatura de 80-90 °C durante 1h 30min. À solução resultante e mantendo a temperatura de 80-90 °C, juntaram-se as soluções (b) e (c), simultaneamente e gota a gota, tendo o cuidado de terminar de adicionar a solução (c) primeiro do que a solução (b), de forma a garantir a oxidação completa do Mn^{II} a Mn^{III} . Mantendo sempre

a solução a 80-90 °C e sob agitação, adicionou-se 10 mL de uma solução aquosa saturada de TBABr. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.1.2. Síntese de $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

A preparação do anião $[\text{PW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{4-}$ foi efetuada num copo de precipitação em que se dissolveram 10 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0.39 g de Na_2HPO_4 em 20 mL de água. A solução resultante foi aquecida durante 10 minutos a 80-90 °C. Após arrefecimento da solução até a temperatura ambiente ajustou-se o pH a 4.8 por adição lenta e com agitação (para evitar a formação de ácido túngstico) de HCl 6M. Reaqueceu-se a mistura resultante a 80-90 °C e adicionou-se $\text{MnSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.51 g, 4 mL) e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.41 g, 4 mL de água quente); deixou-se a solução em agitação durante 15 minutos (para garantir a oxidação completa de Mn^{II} a Mn^{III}), de seguida adicionaram-se 20 mmol de TBABr. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.1.3. Síntese de $\text{TBA}_4\text{H}[\text{SiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A preparação do anião $[\text{SiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ foi efetuada a partir de duas soluções aquosas: (a) $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.275 g, 5 mL); (b) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.5 g, 20 mL de água quente a 90 °C). À solução (b) adicionaram-se gota a gota 4,1 mL de HCl 4M, a solução (a) e, por fim, mais 1,25 mL de HCl 4M; esta mistura resultante ficou em agitação durante 1 hora a 90 °C. Esta deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente para verificar a existência de precipitado (filtrar em caso de formação deste). Reaqueceu-se a solução a 80-90 °C e adicionou-se MnSO_4 (0.08 M, 5mL) e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.2 g, 5 mL de água quente). Deixou-se a solução resultante em agitação durante 30 minutos. O método de adição do TBABr foi o mesmo que foi descrito no procedimento do $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.1.4. Síntese de $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

O anião $[\text{BW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{7-}$ foi preparado através de uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7.25 g, 30 mL), adicionou-se gota a gota HCl 6M até se obter um valor de pH próximo de 6.5 e, seguidamente, 0.5 g de H_3BO_3 . A solução resultante foi aquecida e mantida a 80-90 °C, com agitação vigorosa, durante 10 minutos, de seguida adicionou-se uma solução aquosa de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g em 10 mL). Entretanto deixou-se arrefecer a mistura resultante até à temperatura ambiente. Numa ampola de decantação adicionou-se a solução anteriormente preparada e uma solução de 10 g de TBABr em 10 mL de 1,2-dicloroetano. Após agitação vigorosa, seguida de repouso, a fase orgânica foi removida e evaporada num evaporador rotativo até à obtenção de um óleo. Este óleo foi dissolvido na mínima quantidade possível de acetonitrilo e o sal $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{BW}_{11}\text{CuO}_{39}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi precipitado por meio de adição lenta de água. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.1.5. Síntese de $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot \text{H}_2\text{O}$

A preparação do $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ foi efetuada como é referido no procedimento do $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{SiW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$, excetuando a adição de MnSO_4 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, onde se adicionou $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.08 M, 5 mL).

2.4.1.6. Síntese de $\text{TBA}_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A preparação do anião $[\text{SiW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{6-}$ foi efetuada a partir de uma solução aquosa de $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (5.5 g, 13 mL) e a esta adicionou-se 1.5 mL de ácido acético glacial. De seguida ajustou-se a pH 6 com KHCO_3 0.5 M. A solução resultante foi aquecida até 80-90 °C. Após aquecimento adicionou-se 0.72 g de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ numa quantidade mínima de água e TBABr (3.5 g, 8 mL de água quente). Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.2. Síntese de Polioxometalatos nas suas formas em Sais de Potássio

Os polioxometalatos sintetizados na forma deste sal foram utilizados como precursores na síntese de polioxometalatos imobilizados em sílica.

2.4.2.1. Síntese de $K_6[SiW_{11}Co(H_2O)O_{39}]\cdot 12H_2O$

A preparação deste sal de potássio foi efetuada como é referido no procedimento do sal de TBA, excetuando a adição de TBABr, onde se adicionou cloreto de potássio numa solução saturada.

2.4.2.2. Síntese de $K_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 7H_2O$

O anião $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ foi preparado através de uma solução contendo $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ (72.5 g) e 2.84 g de Na_2HPO_4 em 200 mL de água. A solução resultante foi aquecida até 80-90 °C. De seguida ajustou-se a pH 4.8 com HCl 6M. A solução resultante foi aquecida e mantida a 80-90 °C, com agitação vigorosa, durante 1 hora. Após aquecimento adicionou-se KCl numa solução saturada de 8 mL de água. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi filtrado, lavado com água, etanol e éter etílico e colocado a secar num exsiccador em vácuo.

2.4.3. Síntese de Polioxometalatos Suportados em Sílica

2.4.3.1. Síntese de $[SiAN-XW_{11}M]$

A preparação do suporte de sílica funcionalizado com grupos trietilpropilamónio foi efetuada de acordo com a referência.³⁷ A 10.0 mL de trietilamina adicionou-se 1.0 g de sílica gel funcionalizada com grupos bromopropilo (área superficial: 500 m²/g; volume de poro: 0.60 cm³/g; tamanho de partícula: 0.038-0.075 mm; 9.42% em mol). A mistura foi colocada a refluxar em 60 mL de tolueno sob atmosfera de azoto durante 64 horas. Cumprido o tempo de reação, arrefeceu-se a mistura em água fria e recolheu-se o material por filtração sob vácuo à temperatura ambiente, lavando-se posteriormente com etanol, e colocou-se a secar em exsiccador à temperatura ambiente.

Para a heterogeneização dos aniões PW_{11} e SiW_{11}Co , dissolveu-se 125 mg dos correspondentes sais de potássio em 10 mL de água destilada e adicionaram-se a uma suspensão aquosa (10 mL) contendo 250 mg de $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{Et})_3$.

Colocou-se a mistura sob agitação vigorosa à temperatura ambiente e, após 24 horas, o material foi recolhido por filtração sob vácuo, lavado com várias porções de etanol e seco no exsiccador à temperatura ambiente. O suporte de sílica $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{Et})_3$, de coloração branca, adquire coloração rosa após a imobilização do respetivo anião de Co^{II} .

2.4.3.2. Síntese de $[\text{SiAQ-XW}_{11}\text{M}]$

A preparação deste suporte de sílica foi efetuada de acordo com a síntese da sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio, em que a trietilamina foi substituída pela R-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilamina. A 0.55 mL de amina adicionou-se 50.0 mg de sílica gel funcionalizada com grupos bromopropilo. A mistura foi colocada a refluxar em 10 mL de tolueno sob atmosfera de azoto durante 24 horas. Cumprido o tempo de reação, arrefeceu-se a mistura em água fria e recolheu-se o material por filtração sob vácuo à temperatura ambiente, lavando-se posteriormente com etanol, e colocou-se a secar em exsiccador à temperatura ambiente.

Para a heterogeneização dos aniões PW_{11} e SiW_{11}Co , dissolveram-se 20 mg dos correspondentes sais de potássio em 1 mL de água destilada e adicionaram-se a uma suspensão aquosa (1 mL) contendo 40 mg de sílica funcionalizada com amina quiral. A mistura ficou sob agitação vigorosa à temperatura ambiente e durante 24 horas. O restante procedimento é igual ao da síntese do material $[\text{SiAN-XW}_{11}\text{M}]$.

2.4.4. Técnicas e Métodos de Caracterização

As análises dos elementos foram realizadas num aparelho Leco CHNS-932, no departamento de Química da Universidade de Aveiro.

As análises termogravimétricas foram efetuadas em atmosfera de azoto, utilizando-se uma balança Shimadzu TGA-50. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 °C/minuto. Os valores de perda de peso total (TG) foram calculados a partir das análises termogravimétricas obtidas até 800 °C, assumindo-se que os compostos se decompõem numa mistura de óxidos.

Os espectros de absorção eletrônica de visível/UV (solução) foram registrados num espectrofotômetro Jasco V-560, utilizando células de quartzo de 1 cm de percurso ótico. Todas as análises foram efetuadas utilizando como solução de referência o CH_3CN . Os espectros de refletância eletrônica difusa (visível/UV) foram registrados num espectrofotômetro Jasco V-560, usando MgO como referência.

Os espectros de infravermelho dos compostos foram adquiridos em pastilhas de KBr , na gama de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , usando uma resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações. O aparelho usado foi um espectrômetro com transformadas de Fourier, Mattson 7000.

Os espectros de Raman foram registrados usando um espectrofotômetro FT-Raman Bruker RFS 100S (laser Nd:YAG, excitação 1064 nm) numa gama de varrimento de 50 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 150 varrimentos. Para a espectroscopia de Raman, as amostras foram utilizadas conforme sintetizadas.

Na microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi usado o microscópio Hitachi SU-70 a 4kV, sendo que todas as amostras foram observadas após serem revestidas com um filme de carbono.

III. OXIDAÇÃO DE ESTIRENOS

3.1. Introdução

A oxidação de ligações C-H benzílicas constitui a base para a obtenção de diversos produtos químicos com elevado interesse comercial. As oxidações são geralmente efetuadas usando quantidades estequiométricas de reagentes como HNO_3 , MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 e SeO_2 . Estes reagentes levam usualmente a baixas seletividades, além de que são difíceis de manusear, corrosivos, apresentam considerável toxicidade e geram grandes quantidades de resíduos ambientalmente perigosos. Assim, na procura de condições suaves, benignas e sem subprodutos tóxicos, o peróxido de hidrogénio recebeu enorme atenção nos últimos anos como agente oxidante “limpo” pelo facto de gerar apenas água como subproduto da reação.⁶⁶

O estireno é um composto chave na indústria química, pois pode dar origem a polímeros como o polivinilestireno. Além das aplicações diretas este composto pode também ser precursor de inúmeros produtos entre os quais o benzaldeído, que pode ser utilizado na indústria alimentar como aromatizante ou pode ser utilizado em química fina, ou a acetofenona, que pode ser utilizada na produção de resinas e fragrâncias. Estes últimos podem ser obtidos por oxidação do estireno ou de outro material de partida da família deste composto. Daí a importância de estudar a oxidação do estireno em condições suaves e com elevada seletividade para produtos específicos.

Como já foi referido anteriormente, o principal objetivo deste trabalho é a oxidação de compostos orgânicos, nomeadamente compostos da família do estireno, com H_2O_2 a 30%, catalisada por aniões de Keggin monossustituídos, de forma a tentar perceber o que poderá ter efeito na seletividade para a cisão C-C dessa dupla ligação terminal. Assim, e indo de encontro ao nosso interesse de investigação foi efetuado um estudo bibliográfico sobre o uso destes polioxometalatos na oxidação dos derivados benzénicos estudados neste trabalho em catálise homogénea. Na Tabela 6 encontram-se referidos, resumidamente, os trabalhos realizados nos últimos anos no que diz respeito à oxidação do estireno com diferentes oxidantes em sistema homogéneo e com POMs do tipo Keggin monossustituídos. A oxidação do estireno na presença de peróxido de hidrogénio na presença de POMs como catalisadores, em sistema homogéneo, ainda não foi muito estudada.

Tabela 6 – Reações de oxidação do estireno catalisadas por polioxometalatos.

Catalisador	Oxid.	Solv.	Conversão (%) [Selectividade]	Observações	Ref
[SiRu ^{III} W ₁₁ O ₃₉] ⁵⁻	TBHP	1,2-DCE	50	Cat.: 0,2 µmol	76
			[40% C ₆ H ₅ CHO]	Sub.: 1 mmol	
			[5% C ₆ H ₅ CHOCH ₂]	Oxid.: 5 mmol	
			[6% C ₆ H ₅ CH ₂ CHO]	t = 2 h	
			[12% C ₆ H ₅ COOH]	T = 60 °C	
[ZnWRu ^{III} (Zn ₂ W ₉ O ₃₄)] ¹¹⁻	TBHP	1,2-DCE	51	Cat.: 0,2 µmol	77
			[38% C ₆ H ₅ CHOCH ₂]	Sub.: 0,93 mmol	
			[5% C ₆ H ₅ CHO]	Oxid.: 2 mmol	
			[57% C ₆ H ₅ CHCH ₃ O ^t Bu]	t = 24 h T = 75 °C	
[Ni(H ₂ O)H ₂ F ₆ NaW ₁₇ O ₅₅] ⁹⁻	H ₂ O ₂	1,2-DCE	34	Cat.: 0,01 mmol	78
			[42% C ₆ H ₅ CHO]	Sub.: 1 mmol	
			[42% C ₆ H ₅ COCH ₂ OH]	Oxid.: 3 mmol	
			[16% C ₆ H ₅ CH ₂ CHO]	t = 24 h T = 25 °C	
[PRu(H ₂ O)W ₁₁ O ₃₉] ⁴⁻ [P ₂ Ru(H ₂ O)W ₁₇ O ₆₁] ⁷⁻ [SiRu(H ₂ O)W ₁₁ O ₃₉] ⁵⁻	NaIO ₄	1,2-DCE	100	Cat.: 8 mmol	79
			[83, 84 e 96% C ₆ H ₅ CHO]	Sub.: 0,22 mmol	
			[17, 16 e 4% C ₆ H ₅ COOH]	Oxid.: 20 mL (aq.2 mol/L)	
				t = 1 h T = 60 °C	
[PMo ₁₁ VO ₄₀] ⁴⁻	H ₂ O ₂	MeCN	24	Cat.: 10 mg	80
			[70% C ₆ H ₅ CHO]	Sub.: 10 mmol	
			[15% C ₆ H ₅ CH ₂ CHO]	Oxid.: 10 mmol	
			[15% C ₆ H ₅ COOH]	t = 3 h T = 60 °C	
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	H ₂ O ₂	MeCN	74	Cat.: 15 µmol	81
			[45% C ₆ H ₅ CHOCH ₂]	Sub.: 3 mmol	
				Oxid.: 0.75 mmol	
				t = 12 h T = 50 °C	

Tabela 6 (Continuação) – Reações de oxidação do estireno catalisadas por polioxometalatos.

$[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$	H_2O_2	MeCN/ t ButOH	88 [99% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCH}_2$]	Cat.: 1,67 mM	82
				Sub.: 33,3 mM	
				Oxid.: 33,3 mM	
				t = 24 h	
				T = 20 °C	
$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	H_2O_2	MeCN	29 [84% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$] [16% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$]	Cat.: 100 mg	83
				Sub.: 5 mmol	
				Oxid.: 1 mmol	
				t = 4 h	
				T = 50 °C	
$[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	H_2O_2	MeCN	4% [75% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$] [25% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCH}_2$]	Cat.: 0,01 mmol	84
				Sub.: 0,5 mmol	
				Oxid.: 3 mmol	
				t = 6 h	
				T = 60°C	

TBHP – Hidroperóxido de *t*-butilo; 1,2-DCE – 1,2-dicloroetano; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ – Benzaldeído; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – Ácido benzóico; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ – Acetofenona; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$ – 2-hidroxi-1-feniletanona; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCH}_2$ – Óxido de estireno; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ – Fenilacetaldeído; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{O}^t\text{Bu}$ – (1-(*t*-butoxi)etil)benzeno.

É possível encontrar outras referências que relatam a utilização de POMs como catalisadores heterogêneos na oxidação do estireno. No entanto, como não se efetuou este tipo de reação, não se apresentam na tabela resumo.^{66,85}

No que diz respeito ao resto dos substratos, vários compostos da família do estireno, pouco há estudado. Mirkhani *et al.* estudaram a oxidação de α -metilestireno na presença do anião do tipo Keggin monolacunar $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ acoplado ao complexo de Ni(salen); para 0,01 mmol de catalisador, 0,5 mmol de substrato, 3 mmol de H_2O_2 , a 60 °C durante 6 horas, observaram 92% de conversão e 15% de seletividade para o epóxido correspondente e o restante para a acetofenona. Com o anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ acoplado ao complexo de Co(salen), registaram uma conversão de 99% e 4% de seletividade para o epóxido correspondente e o restante para a acetofenona.^{84,86}

Até ao momento, tanto quanto sabemos, não há qualquer referência bibliográfica que apresente o uso dos POMs como catalisadores na oxidação do *p*-metilestireno, α ,*p*-dimetilestireno, *p*-cloroestireno, *p*-nitroestireno e *p*-metoxiestireno com H_2O_2 .

Assim, este estudo é o mais completo no que diz respeito à oxidação de compostos da família do estireno em condições homogêneas, utilizando

polioxometalatos monossustituídos como catalisadores. Sendo assim, é possível analisar os resultados de modo a avaliar o efeito de diferentes substituintes no anel aromático, que poderá ou não facilitar a obtenção do produto da cisão da dupla ligação C-C terminal.

3.2. Otimização das Condições de Catálise

Para o desenvolvimento das condições ideais utilizou-se o BW₁₁Mn (sal de TBA) como catalisador e o α -metilestireno como substrato modelo. Os fatores avaliados foram a quantidade de peróxido de hidrogénio e a temperatura e as condições testadas encontram-se descritas na Tabela 7.

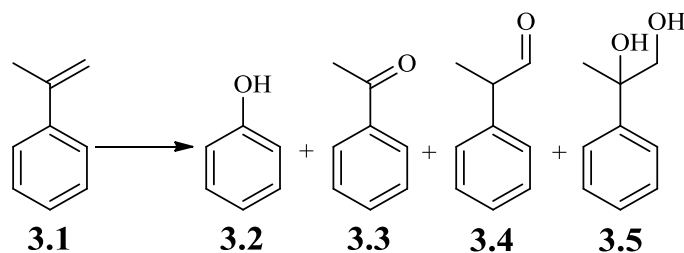
Tabela 7 – Condições testadas na oxidação do α -metilestireno na presença de BW₁₁Mn (sal de TBA).^a

Condições	Substrato (mmol)	Catalisador (μ mol)	H ₂ O ₂ 30% (mmol)	Temperatura (°C)
P1			9,8	
P2			4,0	80
P3	1,0	3,0	2,0	
P4			4,0	60
P5			2,0	

(a) Condições reacionais: α -metilestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μ mol) e 2,0, 4,0 ou 9,8 mmol de H₂O₂ são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo.

A utilização do catalisador BW₁₁Mn prendeu-se com o facto de, no trabalho efetuado anteriormente,³⁸ ele ser um dos catalisadores que apresenta melhores resultados quer a nível de conversão quer a nível de seletividade para o produto pretendido que, neste caso, é o produto resultante da cisão da ligação vinílica. Verificou-se que a oxidação do α -metilestireno (**3.1**) deu origem aos produtos representados no Esquema 3, nomeadamente fenol (**3.2**), acetofenona (**3.3**), 2-fenilpropanal (**3.4**) e 2-fenilpropano-1,2-diol (**3.5**). A identificação destes produtos foi efetuada por cromatografia gasosa acoplada à espetrometria de massa, recorrendo à

livraria do equipamento, para além da comparação com alguns padrões (fenol (**3.2**) e acetofenona (**3.3**)).



Esquema 3

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos para as várias condições testadas. Comparando os diferentes resultados verifica-se que os melhores valores referentes à seletividade para a acetofenona, que é o produto maioritário na oxidação deste substrato, são as condições P2 e P3, com valores semelhantes. No que diz respeito aos outros produtos obtidos, verificou-se que, nas condições P3, se obtém o 2-fenilpropano-1,2-diol (**3.5**) com seletividade superior comparativamente às condições P2.

Tabela 8 – Oxidação do α -metilestireno em diferentes condições de reação, com BW_{11}Mn .^(a)

Condições	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)			
			3.2	3.3	3.4	3.5
P1	6	89	6	59	11	24
P2	5	100	3	62	6	26
P3	6	76	1	63	5	30
P4	6	78	5	57	10	26
P5	6	68	3	60	9	28

(a) Condições reacionais descritas na Tabela 7; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas

Ao observar os valores de conversão da Tabela 8, conjuntamente com a variação desta ao longo do tempo, na Figura 13, e a variação da conversão de acordo com a quantidade $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sub}$, Figura 14, pode-se concluir que as condições que, além de apresentarem boa seletividade para a acetofenona, apresentam também ótimos valores

de conversão, são as condições P2. Nestas condições, verifica-se que, após uma hora de reação, já se está na presença de conversões acima dos 70% e que, ao fim das 6 horas, se atinge mesmo os 100 % de conversão. Assim, as condições que se utilizaram em todos os estudos catalíticos dos derivados do estireno posteriormente realizados foram as condições P2.

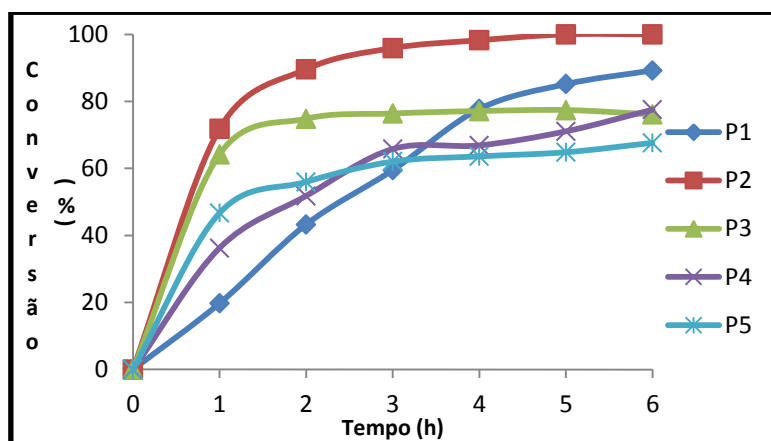


Figura 13 – Variação da conversão do α -metilestireno ao longo do tempo para cada uma das condições testadas (Tabela 7).

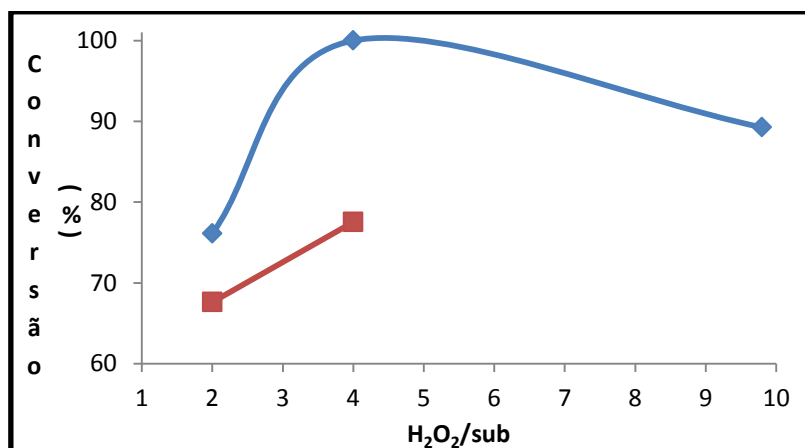


Figura 14 – Conversão do α -metilestireno em função da razão molar H_2O_2 /sub nas condições testadas, ao fim de 6 horas, onde a azul se encontram as condições a 80°C e a vermelho a 60°C.

Em suma, e numa primeira abordagem, começou por se estudar o efeito da temperatura no sistema, correspondente a uma razão molar sub/cat = 333. Para este sistema, usaram-se as razões molares H_2O_2 /sub = 2,0, 4,0 e 9,8. Observou-se que a conversão de α -metilestireno atinge um máximo quando a razão molar H_2O_2 /sub é 4,0, ou seja, com o aumento da quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado

comparativamente ao primeiro ponto e uma diminuição da quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado em relação ao segundo ponto. Para este anião, $BW_{11}Mn$, o máximo de conversão (100 %) foi obtido para a razão molar $H_2O_2/sub = 4.0$.

Deste modo, as condições escolhidas para prosseguir os estudos catalíticos com derivados do estireno, são: 1 mmol de substrato, 3 μ mol de catalisador, 4 mmol de H_2O_2 a 30%, 3 mL de acetonitrilo a 80°C. Como já foi referido anteriormente, foi para estas condições que se obteve uma melhor conversão e uma das melhores seletividades para o produto pretendido, a acetofenona (**3.3**).

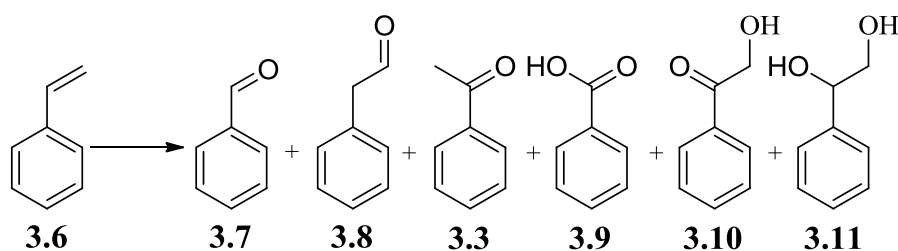
3.3. Estudos de Oxidação do Estireno

Este estudo foi elaborado após a escolha das melhores condições, para verificar se, variando de substrato, os resultados com $BW_{11}Mn$ se mantinham bons. Como este ponto foi verificado, começou-se a experimentar o sistema com vários catalisadores.

Assim, relativamente à oxidação do estireno (**3.6**) (Esquema 4), foram utilizados vários sais de TBA dos aniões de Keggin monossustituídos como catalisadores ($BW_{11}Co$, $BW_{11}Mn$, $BW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$, $PW_{11}Mn$, $PW_{11}Fe$, $SiW_{11}Co$, $SiW_{11}Mn$ e $SiW_{11}Fe$) nas melhores condições, obtidas na oxidação do α -metilestireno:

- 1 mmol de substrato
- 3 μ mol de catalisador
- 4 mmol de H_2O_2 30%
- 3 mL de acetonitrilo
- 80°C

A oxidação do estireno (**3.6**) originou os produtos representados no Esquema 4, nomeadamente benzaldeído (**3.7**), fenilacetaldeído (**3.8**), acetofenona (**3.3**), ácido benzóico (**3.9**), 2-hidroxi-1-feniletanona (**3.10**) e 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**). A identificação destes produtos foi efetuada por cromatografia gasosa acoplada à espetrometria de massa, recorrendo à livraria do equipamento, para além da comparação com alguns padrões (benzaldeído (**3.7**), fenilacetaldeído (**3.8**), acetofenona (**3.3**) e ácido benzóico (**3.9**)).



Esquema 4

Os resultados obtidos, tanto as conversões como as seletividades, para cada um dos produtos, consoante o catalisador utilizado, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Oxidação do estireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H_2O_2 .^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)					
			3.7	3.8	3.3	3.9	3.10	3.11
BW₁₁Mn	5	100	58	2	5	22	7	6
PW₁₁Mn	6	10	100	-	-	-	-	-
SiW₁₁Mn	6	11	82	18	-	-	-	-
BW₁₁Co	6	78	71	6	6	12	5	-
PW₁₁Co	6	60	74	6	6	7	7	-
SiW₁₁Co	6	100	64	6	5	15	6	4
BW₁₁Fe^(c)	6	80	65	2	3	8	-	9
PW₁₁Fe^(c)	24	98	42	7	7	31	-	13
SiW₁₁Fe	6	37	87	4	9	-	-	-
-	6	6	100	-	-	-	-	-

(a) Condições reacionais: estireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H_2O_2 são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas; (c) Dados gentilmente cedidos por colegas de laboratório.

Comparando os resultados obtidos em termos de conversão do estireno, para os melhores catalisadores, ao longo do tempo, verifica-se que tanto SiW_{11}Co como

BW₁₁Mn atinge-se os 100% de conversão ao fim de 6 horas de reação, embora o SiW₁₁Co seja mais rápido nas primeiras horas da reação, o BW₁₁Mn atinge a conversão total do substrato ao fim de 5 horas. Na Figura 15 podemos comprovar isso mesmo.

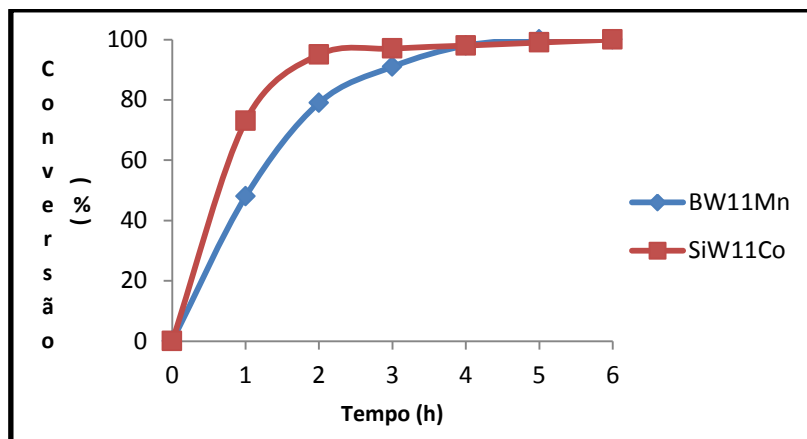


Figura 15 - Variação da conversão do estireno ao longo do tempo para os dois melhores catalisadores, SiW₁₁Co e BW₁₁Mn.

Numa breve análise dos resultados, na oxidação do estireno os catalisadores SiW₁₁Co e BW₁₁Mn apresentam um desempenho similar em termos de conversão (100%). No entanto, o SiW₁₁Co apresenta uma maior seletividade para o benzaldeído (**3.7**), como se pode ver na Figura 16. Os restantes POMs testados não atingem os 100 % de conversão, pelo menos nas 6 horas em que se realizaram os ensaios, mas evidenciam uma seletividade para o benzaldeído (**3.7**) superior aos catalisadores que atingem os 100%; a seletividade encontra-se sempre acima dos 70% e, para o SiW₁₁Mn, apresenta mesmo uma seletividade para o **3.7** acima de 80% e 18% para a acetofenona (**3.3**), embora com conversão muito baixa (11 %).

Relativamente à comparação entre os diferentes metais de transição, podemos verificar, pela Figura 17 que, quando se utiliza o manganês, apenas para o heteroátomo boro é que se obtêm bons resultados; caso contrário, obtém-se um baixo valor de conversão. Se o metal for o cobalto, obtém-se melhores valores de conversão comparativamente ao manganês, excetuando o caso do boro, em que a conversão é inferior para o cobalto. Quando se utiliza o ferro como metal, os valores de conversão enquadram-se entre os do cobalto e do manganês, embora o resultado do PW₁₁Fe seja ao fim de 24 horas.

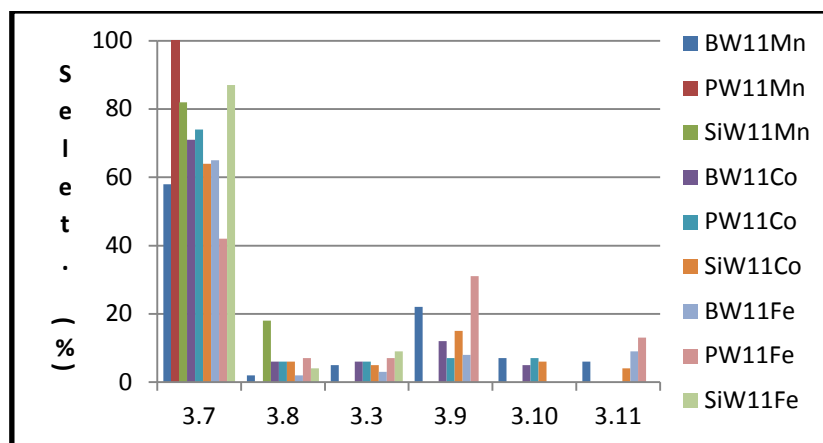


Figura 16 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do estireno consoante os catalisadores utilizados.

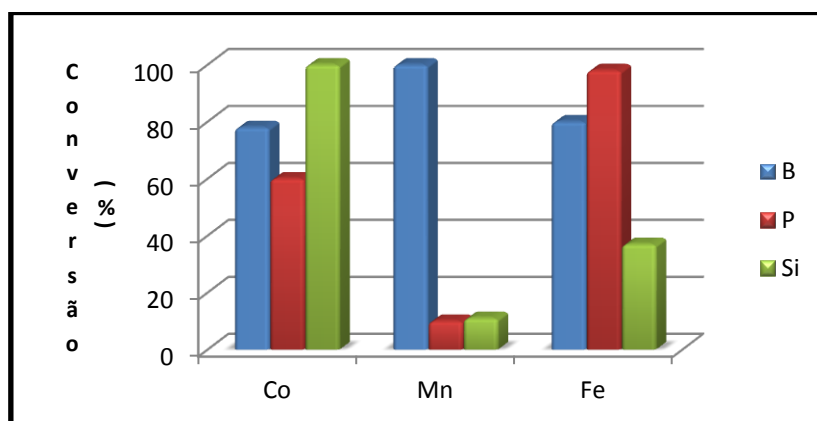


Figura 17 – Representação das conversões do estireno consoante os diferentes tipos de heteroátomos testados.

Em suma, foi estudada a oxidação do estireno com vários catalisadores, onde $M = \text{Co}$, Mn ou Fe e $X = \text{B}$, P ou Si . Para os casos do BW_{11}Mn e do SiW_{11}Co a conversão do estireno foi total, embora o último apresente uma maior seletividade para o produto pretendido, resultante da quebra $\text{C}=\text{C}$ terminal.

De salientar ainda que o ácido benzóico (**3.9**) é o segundo produto maioritário da reação na presença da maior parte dos catalisadores, e que o PW_{11}Fe e o BW_{11}Mn chegam a apresentar 31 e 22% de seletividade, respetivamente. Para os casos do PW_{11}Mn , SiW_{11}Mn e SiW_{11}Fe , não é detetada a presença deste composto, uma vez que estes catalisadores apresentam um baixo valor de conversão, o que justifica um baixo número de produtos secundários, resultantes sobretudo da sobreoxidação. O PW_{11}Mn , além de possuir juntamente com o SiW_{11}Mn as conversões mais baixas de todos os

catalisadores, possui uma seletividade inferior a este. Realizou-se um teste adicional com estes dois catalisadores para confirmar que estes baixos valores de conversão eram efetivos. Isto é, efetuou-se a medição da quantidade de peróxido de hidrogénio após a reação e verificou-se que, no caso do PW_{11}Mn , já não existia H_2O_2 em solução, enquanto que, no caso do SiW_{11}Mn , ainda existia. Assim, a baixa conversão obtida com o catalisador PW_{11}Mn poderá dever-se ao facto de já não existir peróxido de hidrogénio, uma vez que a dismutação do oxidante se sobrepõe à reação desejada. O desaparecimento do peróxido de hidrogénio deve-se ao facto deste catalisador ser um bom “dismutador” de H_2O_2 e, portanto, a velocidade desta reação é maior do que a da oxidação do estireno, fazendo com que o H_2O_2 desapareça rapidamente impedindo ou limitando assim a oxidação do estireno.

3.4. Estudos de Oxidação do α -metilestireno, do p -metilestireno e do α,p -dimetilestireno

A oxidação do α -metilestireno (3.1) originou os vários produtos representados anteriormente no Esquema 3 e os resultados obtidos, assim como as seletividades para cada um dos produtos consoante o catalisador (BW_{11}Co , BW_{11}Mn , BW_{11}Fe , PW_{11}Co , PW_{11}Mn , PW_{11}Fe , SiW_{11}Co , SiW_{11}Mn e SiW_{11}Fe) encontram-se na Tabela 10.

Ao fim de 6 horas de reação, observamos que as conversões são bastante altas, exceto no caso do SiW_{11}Mn e PW_{11}Mn , como se pode ver na Tabela 10. O produto maioritário é sempre a acetofenona (3.3), com seletividade compreendida entre 64 e 89 %, excetuando o caso do SiW_{11}Mn , que apresenta uma seletividade de 100 % para este produto. Este catalisador promove uma reação de oxidação bastante mais lenta do que os outros polioxometalatos testados, o que poderá justificar o aumento de seletividade. No entanto, o SiW_{11}Co é bastante rápido, obtendo-se mesmo uma conversão acima dos 85 % logo após a primeira hora de reação (Figura 18) e, ao final da terceira hora, já se tinha convertido todo o substrato; será ainda de realçar que este catalisador apresenta um valor de seletividade bastante elevado para a acetofenona. No que diz respeito ao BW_{11}Mn , a reação é mais lenta do que com o SiW_{11}Co , mas ao final das 5 horas obtém-se 100% de conversão.

Tabela 10 - Oxidação do α -metilestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H_2O_2 .^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)			
			3.2	3.3	3.4	3.5
BW₁₁Mn	5	100	2	64	6	27
PW₁₁Mn	6	23	-	84	16	-
SiW₁₁Mn	6	22	-	100	-	-
BW₁₁Co	6	87	4	81	10	5
PW₁₁Co	6	80	-	87	8	5
SiW₁₁Co	3	100	1	84	9	6
BW₁₁Fe^(c)	24	83	4	82	6	8
PW₁₁Fe^(c)	24	81	-	89	3	9
SiW₁₁Fe	6	69	-	88	12	-
-	6	8	-	100	-	-

(a) Condições reacionais: α -metilestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H_2O_2 são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas; (c) Dados gentilmente cedidos por colegas de laboratório.

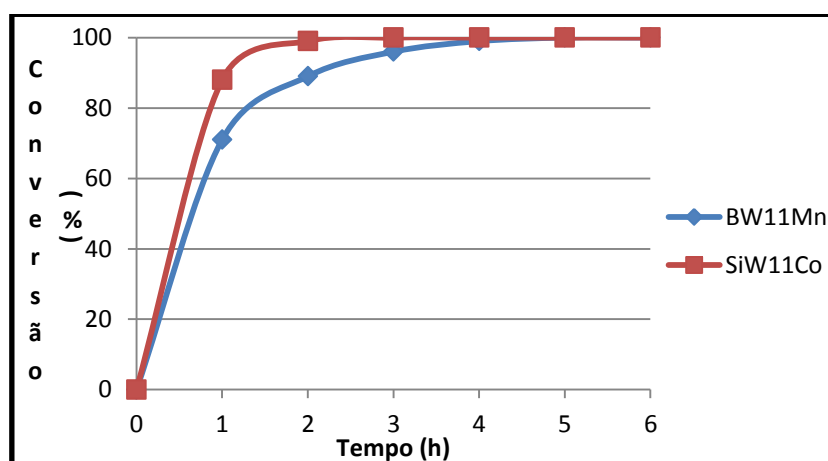


Figura 18 - Variação da conversão do α -metilestireno ao longo do tempo para os dois melhores catalisadores (SiW₁₁Co e BW₁₁Mn).

Relativamente à conversão, tanto o $BW_{11}Mn$ como o $SiW_{11}Co$ exibem conversões de 100 %, mas este último atinge mais rapidamente a conversão total. Além do $SiW_{11}Co$ ser mais rápido, é mais seletivo para a acetofenona (84 %) em relação aos 64 % do $BW_{11}Mn$, que é o menos seletivo dos catalisadores testados, Figura 19.

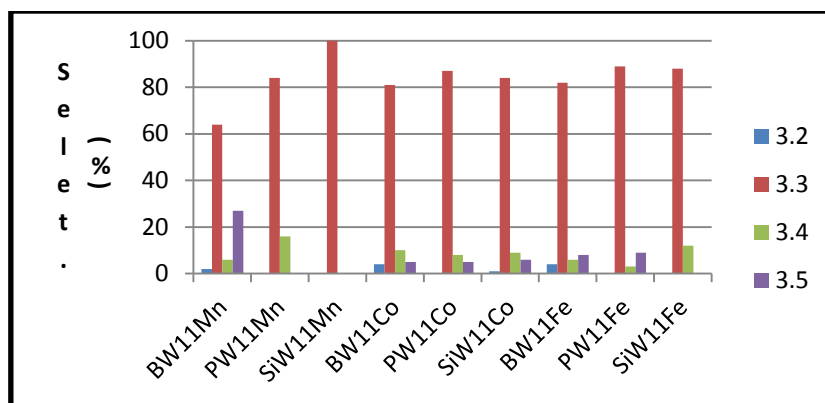
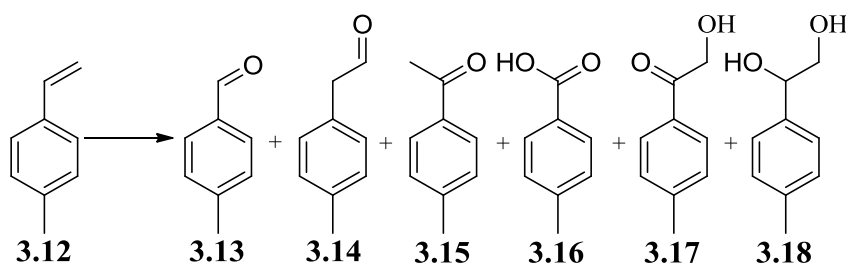


Figura 19 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do α -metilestireno consoante os catalisadores utilizados.

A partir da Figura 19, podemos concluir que a acetofenona (**3.3**) é sempre o produto maioritário, como se pretendia; é de salientar ainda que o $BW_{11}Mn$ apresenta uma seletividade de 27% para o diol **3.5** e, consequentemente, é o catalisador que tem a seletividade mais baixa para o produto maioritário.

A oxidação do *p*-metilestireno (**3.12**) originou também vários produtos, nomeadamente *p*-metilbenzaldeído (**3.13**), *p*-metilfenilacetaldeído (**3.14**), *p*-metilacetofenona (**3.15**), ácido *p*-metilbenzóico (**3.16**), *p*-metil-2-hidroxiacetofenona (**3.17**) e 1-(*p*-metilfenil)etano-1,2-diol (**3.18**), representados no Esquema 5. Os resultados obtidos, assim como as seletividades para cada um dos produtos consoante o catalisador ($BW_{11}Co$, $BW_{11}Mn$, $BW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$, $PW_{11}Mn$, $PW_{11}Fe$, $SiW_{11}Co$, $SiW_{11}Mn$ e $SiW_{11}Fe$), são apresentados na Tabela 11.



Esquema 5

Tabela 11 - Oxidação do *p*-metilestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H₂O₂.^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)					
			3.13	3.14	3.15	3.16	3.17	3.18
BW₁₁Mn	3	100	59	7	5	19	10	-
PW₁₁Mn	6	11	100	-	-	-	-	-
SiW₁₁Mn	6	4	100	-	-	-	-	-
BW₁₁Co	6	76	72	8	2	12	6	-
PW₁₁Co	6	74	66	13	-	10	8	3
SiW₁₁Co	2	100	65	4	4	18	9	-
BW₁₁Fe	6	100	59	10	4	19	8	-
PW₁₁Fe	6	51	65	15	5	6	9	-
SiW₁₁Fe	6	59	73	14	2	6	5	-
-	6	5	100	-	-	-	-	-

(a) Condições reacionais: *p*-metilestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H₂O₂ são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas.

Comparando os resultados obtidos em termos de conversões, ao longo do tempo, verifica-se que SiW₁₁Co, BW₁₁Mn e BW₁₁Fe atingem os 100% de conversão ao fim de 2, 3 ou 6 horas de reação. Embora o SiW₁₁Co seja mais rápido nas primeiras horas da reação, o BW₁₁Mn atinge a conversão total do substrato ao fim de 3 horas e o BW₁₁Fe chega aos 100% de conversão mesmo no final das 6 horas (Figura 20).

O SiW₁₁Co mostrou ser o catalisador mais rápido e o mais seletivo para o *p*-metilbenzaldeído (65%), em relação aos outros catalisadores que atingem os 100%, neste caso o BW₁₁Mn e o BW₁₁Fe, que têm uma seletividade de 59% para o produto maioritário (Figura 21).

A partir da Figura 21, podemos concluir que o *p*-metilbenzaldeído (**3.13**) é sempre o produto maioritário, como se pretendia; é de salientar ainda que o BW₁₁Mn e

o $BW_{11}Fe$ são os catalisadores que apresentam as seletividades mais baixas para o produto maioritário e as mais altas para o ácido **3.16**, precisamente 19 %.

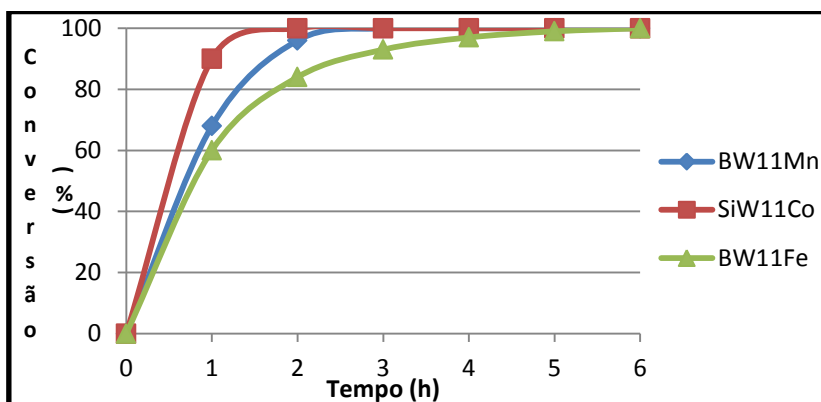


Figura 20 - Variação da conversão do *p*-metilestireno ao longo do tempo para os melhores catalisadores ($BW_{11}Mn$, $SiW_{11}Co$ e $BW_{11}Fe$).

É ainda de referir que, para alguns catalisadores, o produto secundário preponderante não é o ácido **3.16** mas sim o fenilacetaldeído **3.14**. Isto verifica-se para os casos do $PW_{11}Co$, $PW_{11}Fe$ e $SiW_{11}Fe$, em que as seletividades entre eles não variam muito para este produto, encontrando-se compreendidas entre 13 e 15 %.

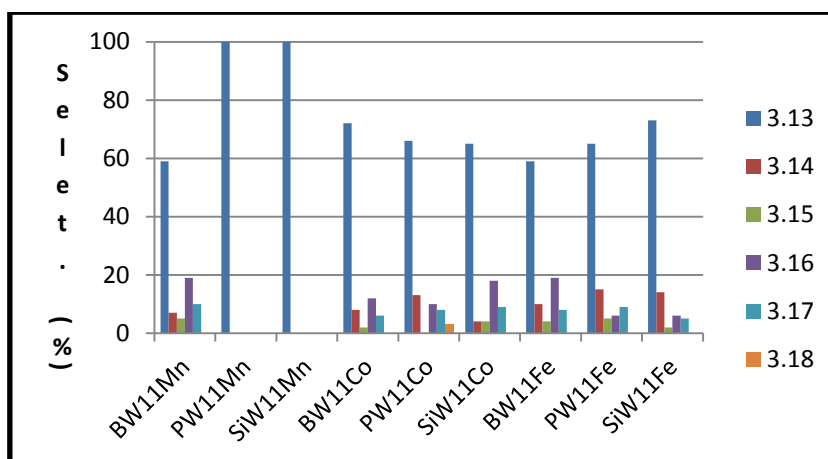
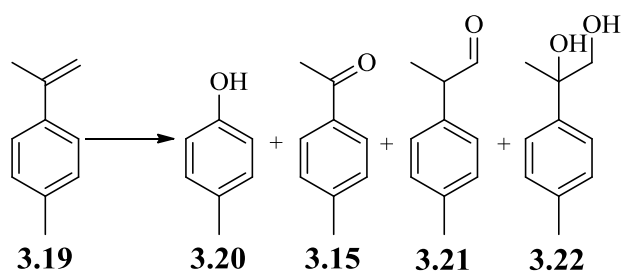


Figura 21 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do *p*-metilestireno consoante os catalisadores utilizados.

A oxidação do α,p -dimetilestireno (**3.19**) originou vários produtos, nomeadamente *p*-metilfenol (**3.20**), *p*-metilacetofenona (**3.15**), 2-(*p*-metilfenil)propanal (**3.21**) e 2-(*p*-metilfenil)propano-1,2-diol (**3.22**), representados no Esquema 6.



Esquema 6

Os resultados obtidos, tanto as conversões como as seletividades, para cada um dos produtos, consoante o catalisador utilizado, encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Oxidação do α,p -dimetilestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H_2O_2 .^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)			
			3.20	3.15	3.21	3.22
BW₁₁Mn	6	96	17	51	18	5
PW₁₁Mn ^(c)	6	60	3	86	11	-
SiW₁₁Mn	6	25	-	90	9	1
BW₁₁Co	6	76	11	63	17	4
PW₁₁Co	6	88	-	89	8	3
SiW₁₁Co	2	100	7	60	16	10
BW₁₁Fe ^(c)	24	86	6	88	6	-
PW₁₁Fe ^(c)	24	80	-	82	18	-
SiW₁₁Fe	6	80	7	76	12	2
-	6	4	-	100	-	-

(a) Condições reacionais: α,p -dimetilestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H_2O_2 são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas; (c) Dados gentilmente cedidos por colegas de laboratório.

Ao fim de 6 horas de reação, observámos que as conversões eram bastante altas no caso do BW₁₁Mn e ao fim de 2 horas no caso do SiW₁₁Co e baixa para o SiW₁₁Mn;

elaborou-se o gráfico da Figura 22 para visualizar o comportamento dos melhores catalisadores. É possível verificar que o comportamento tanto do SiW_{11}Co como do BW_{11}Mn é idêntico ao observado para os substratos anteriores, verificando-se que o SiW_{11}Co é mais rápido do que o BW_{11}Mn , chegando mesmo aos 100 % de conversão logo à segunda hora de reação, sendo que o último não chega a atingir os 100% de conversão ao final das 6 horas, mas dá na mesma bons valores de conversão (96 %).

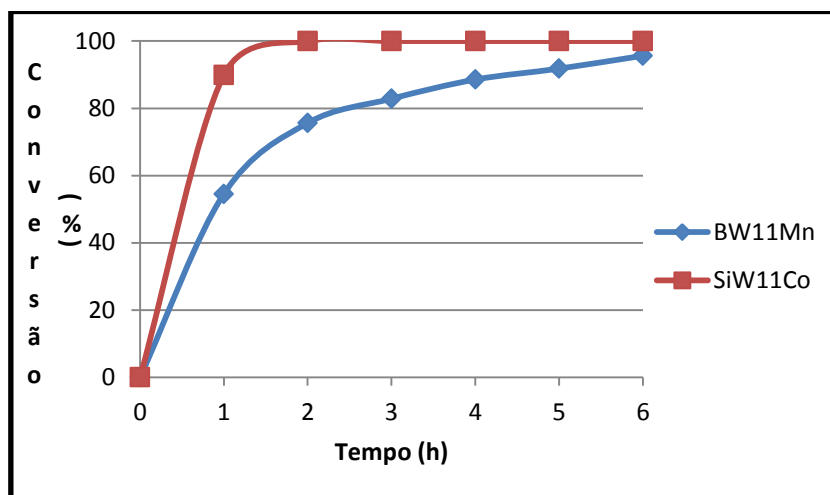


Figura 22 - Variação da conversão do α,p -dimetilestireno ao longo do tempo para os melhores catalisadores (BW_{11}Mn , SiW_{11}Co).

Na Figura 23 podemos comprovar que, para além do SiW_{11}Co ser o melhor em termos de conversão, é mais seletivo para a *p*-metilacetofenona (**3.15**) (60 %) em relação aos 51 % do BW_{11}Mn , que é o menos seletivo de todos os catalisadores testados.

Além dos dois catalisadores já enunciados, o BW_{11}Co apresenta uma seletividade semelhante ao SiW_{11}Co e todos os outros catalisadores apresentam uma seletividade já bastante superior, na ordem dos 80 %, para o produto maioritário **3.15**. De referir ainda que o SiW_{11}Mn é o catalisador que origina melhor seletividade (90 %) mas, em contraste, é com este catalisador que se obteve a mais baixa conversão. Outros catalisadores originaram bons resultados a nível de seletividade, nomeadamente o PW_{11}Co e o BW_{11}Fe , com 89 e 88 % para **3.15**, respetivamente. Já a nível de conversões estes catalisadores deram 88 e 86 %, respetivamente. Com o BW_{11}Fe obteve-se o *p*-metilfenol (**3.20**) com 6 % de seletividade e, no caso do PW_{11}Co , obteve-se o 2-(*p*-metilfenil)propano-1,2-diol (**3.22**) com 3 % de seletividade.

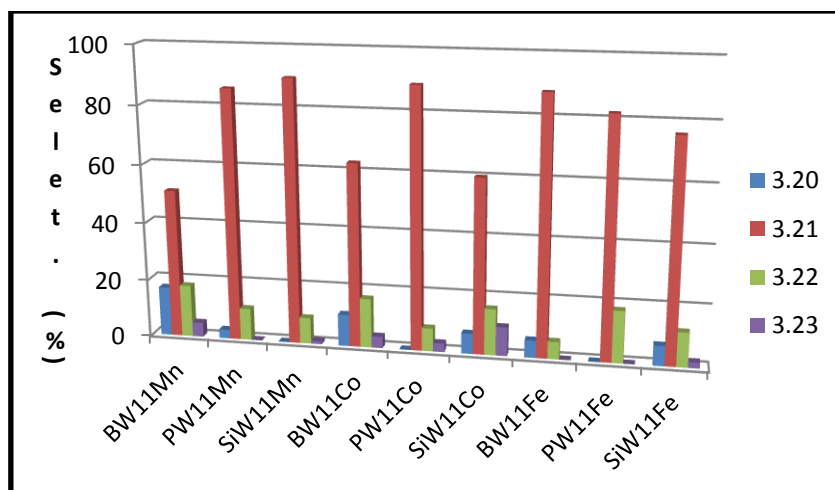


Figura 23 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do α,p -dimetilestireno consoante os catalisadores utilizados.

É de salientar que o segundo produto maioritário é o aldeído **3.21**, que chega aos 18 % de seletividade para os casos do BW₁₁Mn e do PW₁₁Fe. Se somarmos as seletividades dos dois produtos maioritário ficamos com seletividades entre 69 % e 100 %, respetivamente.

De seguida faz-se uma comparação entre os substratos até agora descritos e os melhores catalisadores, nomeadamente o SiW₁₁Co e o BW₁₁Mn, a nível de conversão ao longo do tempo (Figura 24 e 26) e de seletividade para o produto maioritário (Figura 25 e 27).

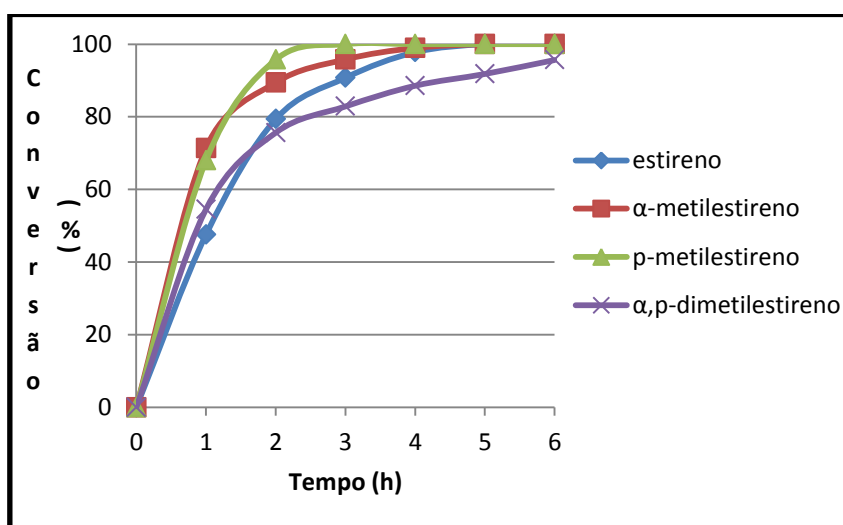


Figura 24 – Variação da conversão ao longo do tempo utilizando o BW₁₁Mn como catalisador com os diferentes substratos.

De acordo com a Figura 24, verificamos que o $BW_{11}Mn$ é sempre mais rápido na primeira hora para os substratos substituído tanto na posição α como na posição $para$ com grupos metilo, ou mesmo nas duas posições. Para o caso do α,p -dimetilestireno, é verificado que a reação não é completa, chegando mesmo a ficar abaixo do estireno a nível de conversão. Já nos outros dois substratos estudados, o $BW_{11}Mn$ catalisa a oxidação total, necessitando de menos tempo do que no caso do estireno, que também chega aos 100% de conversão.

No que diz respeito à seletividade para o produto maioritário, que em todos os casos estudados até agora foi sempre o produto resultante da cisão da ligação $C=C$ terminal, a Figura 25 demonstra as diferenças entre os substratos.

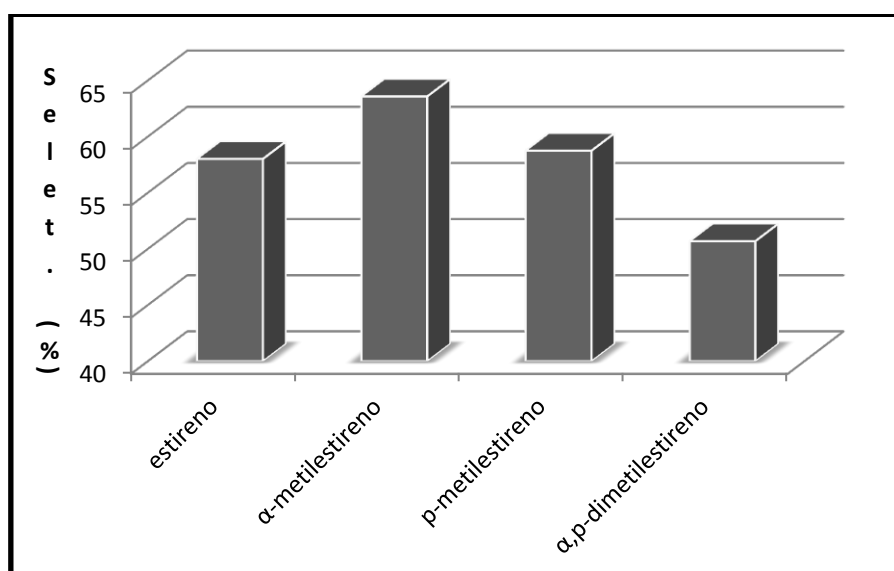


Figura 25 – Representação da seletividade obtida para os diferentes substratos com o $BW_{11}Mn$ como catalisador, relativamente ao produto resultante da cisão $C=C$.

O $BW_{11}Mn$ é mais seletivo para o α -metilestireno uma vez que existe a formação de menos produtos secundários, pois o grupo metilo na posição α irá impedir a formação de alguns produtos que se verificam nos outros substratos. Por sua vez, no caso do α,p -dimetilestireno, este catalisador tem a seletividade mais baixa deste conjunto de substratos, pois como a reação é mais lenta, e nem é completa nas 6 horas dos testes, a probabilidade de formar mais produtos secundários é maior, logo a seletividade para o produto maioritário diminui, como se verifica na Figura 25.

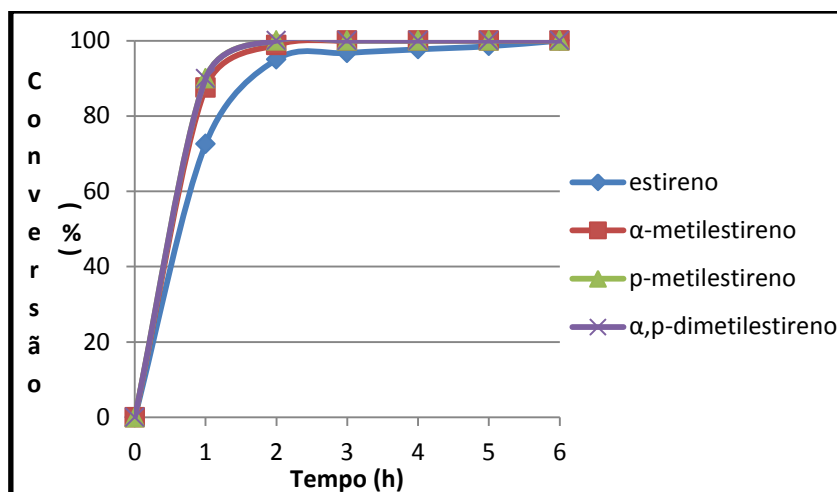


Figura 26 - Variação da conversão ao longo do tempo utilizando o SiW_{11}Co como catalisador com os diferentes substratos.

No caso do SiW_{11}Co é possível verificar que qualquer um dos substratos com grupos metilo tanto nas posições α como *para* e mesmo nas duas, as reações terminam primeiro do que no caso do estireno (Figura 26).

Em comparação com o BW_{11}Mn , é perceptível que a maior diferença entre os dois catalisadores, além das seletividades obtidas, pois o SiW_{11}Co foi sempre mais seletivo do que o BW_{11}Mn , é que a reação com o α ,p-dimetilestireno é muito mais rápida do que no caso do BW_{11}Mn , que nem chega a catalisar a oxidação do substrato todo ao fim de 6 horas.

Para a seletividade referente ao produto maioritário, que em todos os casos estudados até agora, foi sempre o produto resultante da cisão da ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ terminal, a Figura 27 demonstra as diferenças entre os substratos, para o caso do SiW_{11}Co .

O SiW_{11}Co é mais seletivo para a oxidação do α -metilestireno, como o BW_{11}Mn , uma vez que existe a formação de menos produtos secundários, pois o grupo metilo na posição α irá impedir a formação de alguns produtos que se verificam nos outros substratos. Por sua vez, no caso do α ,p-dimetilestireno este catalisador tem a seletividade mais baixa deste conjunto de substratos mas, ao contrário do BW_{11}Mn , esta é a reação mais rápida de todos os substratos, e este é o único catalisador que permite obter o diol **3.22** com 10% de seletividade. Este pode ser um intermediário do produto maioritário e, como ainda existe numa quantidade razoável na reação, é de prever que mais acetofenona **3.15** se poderá formar com o passar do tempo.

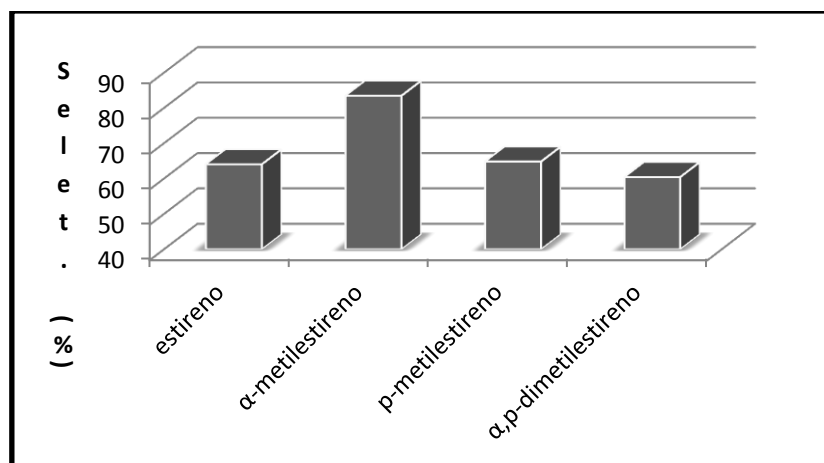


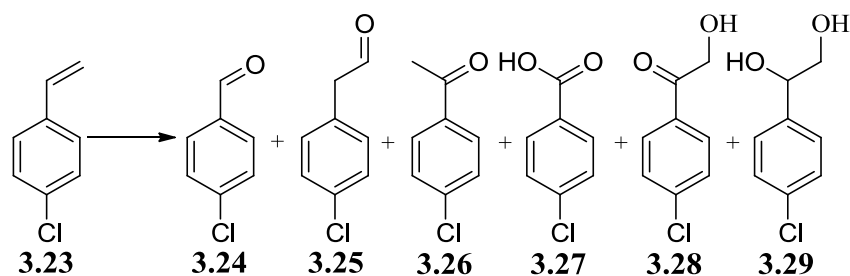
Figura 27 - Representação da seletividade obtida para os diferentes substratos com o SiW_{11}Co como catalisador, relativamente ao produto resultante da cisão $\text{C}=\text{C}$.

É de realçar ainda que as Figura 25 e 27 permitem ilustrar as diferenças de seletividade entre os dois melhores catalisadores (a nível de conversão), sendo que o SiW_{11}Co é sempre mais seletivo para o produto resultante da cisão da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ terminal, em qualquer um dos substratos estudados até este ponto do trabalho.

3.5. Estudos de Oxidação do *p*-cloroestireno, do *p*-nitroestireno e do *p*-metoxiestireno

Relativamente à oxidação do *p*-cloroestireno, do *p*-nitroestireno e do *p*-metoxiestireno, assim como nos substratos anteriormente mencionados, foram testados vários sais de TBA dos aniões de Keggin monossustituídos como catalisadores (BW_{11}Co , BW_{11}Mn , BW_{11}Fe , PW_{11}Co , PW_{11}Mn , PW_{11}Fe , SiW_{11}Co , SiW_{11}Mn e SiW_{11}Fe) nas melhores condições que foram obtidas na oxidação do α -metilestireno:

A oxidação do *p*-cloroestireno (**3.23**) originou vários produtos, nomeadamente *p*-clorobenzaldeído (**3.24**), *p*-clorofenilacetaldeído (**3.25**), *p*-cloroacetofenona (**3.26**), ácido *p*-clorobenzóico (**3.27**), 2-hidroxi-*p*-cloroacetofenona (**3.28**) e 1-(*p*-clorofenil)etano-1,2-diol (**3.29**) representados no Esquema 7.



Esquema 7

Os resultados obtidos, tanto as conversões como as seletividade, para cada um dos produtos, consoante o catalisador utilizado, encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Oxidação do *p*-cloroestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H₂O₂.^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)					
			3.24	3.25	3.26	3.27	3.28	3.29
BW₁₁Mn	4	100	62	5	4	22	3	4
PW₁₁Mn	6	6	100	-	-	-	-	-
SiW₁₁Mn	6	6	100	-	-	-	-	-
BW₁₁Co	6	95	66	6	6	22	-	-
PW₁₁Co	6	82	73	4	5	13	-	5
SiW₁₁Co	5	100	69	5	8	18	-	-
BW₁₁Fe	6	93	70	6	8	15	-	1
PW₁₁Fe	6	62	72	7	11	10	-	-
SiW₁₁Fe	6	56	84	5	5	6	-	-
-	6	4	100	-	-	-	-	-

(a) Condições reacionais: *p*-cloroestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H₂O₂ são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas.

No final da reação de oxidação do *p*-cloroestireno, isto é, ao fim das 4 ou 5 horas de reação, observou-se que a conversão do substrato era total no caso do BW₁₁Mn e

SiW₁₁Co. Elaborou-se o gráfico da Figura 28 para visualizar o comportamento dos melhores catalisadores, incluindo ainda o BW₁₁Co (95 %). É possível verificar que o comportamento tanto do SiW₁₁Co como do BW₁₁Mn é idêntico ao observado para os substratos anteriores, verificando-se que o BW₁₁Mn é mais rápido do que o SiW₁₁Co, chegando mesmo aos 100% de conversão logo à quarta hora de reação, sendo que este último chega a atingir os 100% de conversão ao final de 5 horas. De salientar o caso do catalisador BW₁₁Co que, com este substrato, apresenta valores de conversão superiores aos registados com os outros substratos estudados.

É notório, na Figura 28, que o SiW₁₁Co é mais rápido na fase inicial da reação, mas acaba por demorar mais tempo do que o BW₁₁Mn a atingir os 100% de conversão; por outro lado, o BW₁₁Co é sempre mais lento do que os outros dois catalisadores, não atingindo aos 100% mesmo ao fim de 6 horas de reação.

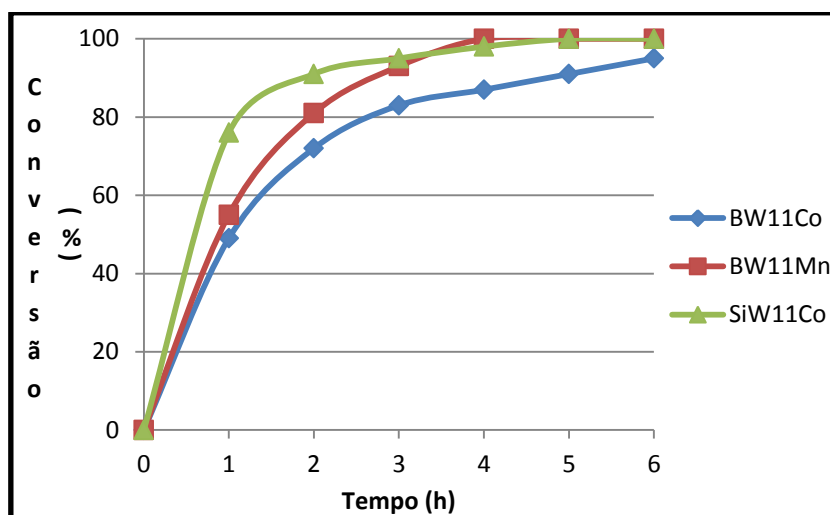


Figura 28 - Variação da conversão do *p*-cloroestireno ao longo do tempo para os melhores catalisadores (BW₁₁Co, BW₁₁Mn e SiW₁₁Co).

Na Figura 29, podemos comprovar que o PW₁₁Mn e o SiW₁₁Mn são os que proporcionaram melhor seletividade para o produto **3.24**, mas foram também os que originaram as conversões mais baixas (6 %). Assim, quanto mais baixa é a conversão, mais alta parece ser a seletividade para o produto **3.24**. Mas, olhando para os catalisadores com melhor nível de conversão, verificamos que o SiW₁₁Co é o mais seletivo para o *p*-clorobenzaldeído (**3.24**) com 69% em relação aos 62% do BW₁₁Mn, que é o menos seletivo de todos os catalisadores testados, e aos 66% do BW₁₁Co.

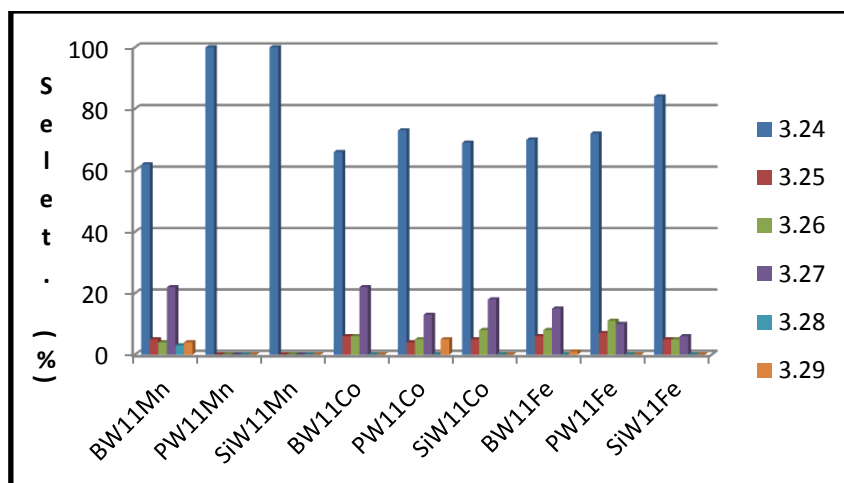


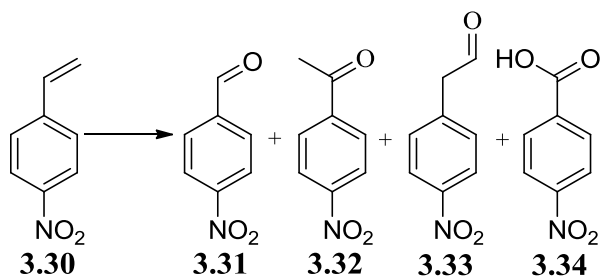
Figura 29 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do *p*-cloroestireno consoante os catalisadores utilizados.

Como conclusão do estudo com este substrato, verificamos que o PW_{11}Mn e o SiW_{11}Mn apresentam boa seletividade para **3.24** mas conversão muito baixa; o BW_{11}Co , o BW_{11}Mn e o SiW_{11}Co têm uma conversão muito elevada mas uma seletividade para **3.24** relativamente mediana. Assim, neste caso do *p*-cloroestireno, é difícil definir um catalisador que melhor se adeque a este substrato; qualquer um dos três catalisadores que deram melhores conversões são bons para serem utilizados nesta oxidação, embora à custa da seletividade.

Será de referir ainda que o segundo produto maioritário, que neste caso é o ácido *p*-clorobenzóico (**3.27**), chega a obter-se com uma seletividade que ronda os 20% para os catalisadores que se mostraram mais eficientes com este substrato. Se adicionarmos os valores de seletividade dos dois produtos maioritários, ficamos com seletividades entre 84% e 88%.

A oxidação do *p*-nitroestireno (**3.30**) originou os vários produtos esperados, nomeadamente *p*-nitrobenzaldeído (**3.31**), *p*-nitroacetofenona (**3.32**), *p*-nitrofenilacetaldeído (**3.33**) e ácido *p*-nitrobenzóico (**3.34**), representados no Esquema 8.

Os resultados obtidos, tanto as conversões como as seletividades, para cada um dos produtos, consoante o catalisador utilizado (BW_{11}Co , BW_{11}Mn , BW_{11}Fe , PW_{11}Co , PW_{11}Mn , PW_{11}Fe , SiW_{11}Co , SiW_{11}Mn e SiW_{11}Fe), encontram-se na Tabela 14.



Esquema 8

Tabela 14 - Oxidação do *p*-nitroestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H₂O₂.^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)			
			3.31	3.32	3.33	3.34
BW₁₁Mn	6	93	54	1	7	38
PW₁₁Mn	6	-	-	-	-	-
SiW₁₁Mn	6	4	100	-	-	-
BW₁₁Co	6	52	68	-	17	15
PW₁₁Co	6	51	65	-	7	28
SiW₁₁Co	6	98	68	-	2	30
BW₁₁Fe	6	86	64	2	5	29
PW₁₁Fe	6	57	72	-	12	16
SiW₁₁Fe	6	62	74	-	6	20
-	6	-	-	-	-	-

(a) Condições reacionais: *p*-nitroestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H₂O₂ são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas.

No final da reação de oxidação do *p*-nitroestireno, isto é, ao fim das 6 horas de reação, observamos que nenhum catalisador conseguir converter todo o substrato nos quatro produtos obtidos; elaborou-se então o gráfico da Figura 30 para visualizar o comportamento dos melhores catalisadores no que diz respeito à conversão,

nomeadamente $BW_{11}Mn$ com 93 % e $SiW_{11}Co$ com 98 % de conversão, ao fim de 6 horas.

É de salientar que o pior catalisador foi o $PW_{11}Mn$ que não deu origem a qualquer produto de oxidação, obtendo-se 0 % de conversão de *p*-nitroestireno.

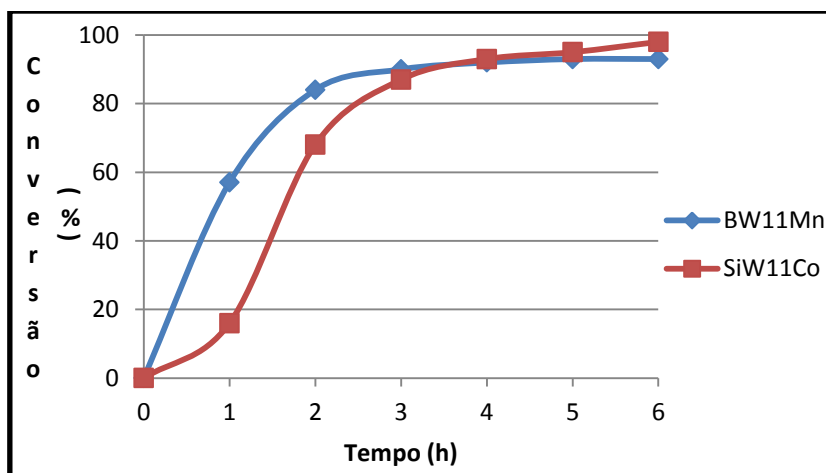


Figura 30 - Variação da conversão do *p*-nitroestireno ao longo do tempo para os melhores catalisadores ($BW_{11}Mn$ e $SiW_{11}Co$).

A partir da Figura 30 é possível verificar que o $BW_{11}Mn$ é mais rápido na fase inicial da reação, mas à medida que o número de horas aumenta a conversão tende a estabilizar, chegando mesmo a ser ultrapassada a nível de conversão pelo $SiW_{11}Co$ que começa de uma forma mais suave mas que ao fim das 6 horas de reação acaba por ser o catalisador que consegue converter mais substrato.

Comparando as diferentes seletividades evidenciadas na Figura 31, podemos concluir que o $SiW_{11}Mn$ é o catalisador que possui melhor seletividade (100%) para o produto **3.31** mas este é um dos piores catalisadores no que diz respeito à conversão (4%). Excluindo o $BW_{11}Mn$, que é o catalisador que apresenta menor seletividade para o produto pretendido, todos os outros demonstram uma seletividade relativamente próxima para o composto **3.31**, sendo que estes valores de seletividade se enquadram no intervalo de 64-74% de seletividade.

Podemos ainda comprovar que o segundo produto maioritário é o ácido *p*-nitrobenzóico (**3.34**), chegando-se a obter 38% de seletividade no caso do $BW_{11}Mn$ e cerca de 30% para os casos do $PW_{11}Co$, $SiW_{11}Co$ e do $BW_{11}Fe$. Já no caso do $BW_{11}Co$ o segundo produto maioritário não é o produto **3.34** mas sim o *p*-nitrofenilacetaldeído (**3.33**), com uma seletividade de 17%.

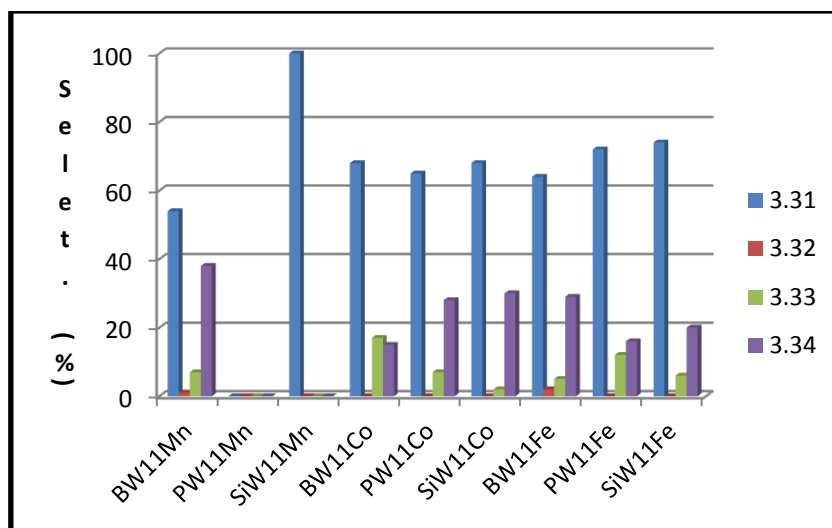
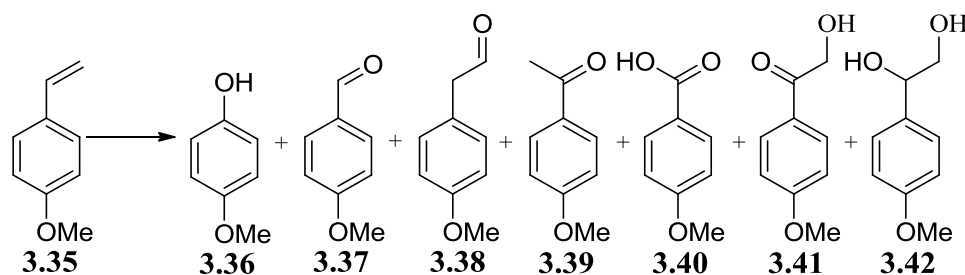


Figura 31 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do *p*-nitroestireno consoante os catalisadores utilizados.

A oxidação do *p*-metoxiestireno (**3.35**) originou vários produtos, nomeadamente *p*-metoxifenol (**3.36**), *p*-metoxibenzaldeído (**3.37**), *p*-metoxifenilacetaldeído (**3.38**), *p*-metoxiacetofenona (**3.39**), ácido *p*-metoxibenzóico (**3.40**), 2-hidroxi-*p*-metoxiacetofenona (**3.41**) e 1-(*p*-metoxifenil)etano1,2-diol (**3.42**) representados no Esquema 9.



Esquema 9

Os resultados obtidos, tanto as conversões como as seletividades, para cada um dos produtos, consoante o catalisador utilizado (BW₁₁Co, BW₁₁Mn, BW₁₁Fe, PW₁₁Co, PW₁₁Mn, PW₁₁Fe, SiW₁₁Co, SiW₁₁Mn e SiW₁₁Fe), encontram-se na Tabela 15.

Assim, tal como no caso da oxidação do *p*-nitroestireno, na oxidação do *p*-metoxiestireno nenhum catalisador conseguiu catalisar a oxidação de todo o substrato nos diferentes produtos. O melhor catalisador em termos de conversão foi o SiW₁₁Co

com 95 %, seguindo-se o PW₁₁Co e o BW₁₁Fe com 86 e 78 %, respetivamente. O BW₁₁Mn apenas conseguiu converter 75 % do substrato.

Tabela 15 - Oxidação do *p*-metoxiestireno catalisada por diversos polioxometalatos na presença de H₂O₂.^(a)

Catalisadores	Tempo (h)	Conversão (%) ^(b)	Seletividade (%) ^(b)						
			3.36	3.37	3.38	3.39	3.40	3.41	3.42
BW₁₁Mn	6	75	34	22	17	-	-	-	16
PW₁₁Mn	6	20	-	61	20	-	-	8	11
SiW₁₁Mn	6	12	-	78	22	-	-	-	-
BW₁₁Co	6	39	11	62	18	-	5	-	4
PW₁₁Co	6	86	10	56	10	5	10	-	9
SiW₁₁Co	6	95	16	42	24	4	9	2	2
BW₁₁Fe	6	78	-	57	18	2	6	-	17
PW₁₁Fe	6	38	18	38	21	-	-	-	18
SiW₁₁Fe	6	56	8	53	16	4	6	3	9
-	6	4	-	100	-	-	-	-	-

(a) Condições reacionais: *p*-metoxiestireno (1,0 mmol), catalisador (3,0 μmol) e 4,0 mmol de H₂O₂ são agitados durante 6 h em 3 mL de MeCN a 60 ou 80 °C, com o reator fechado, sem refluxo; (b) Baseado nas áreas dos cromatogramas.

São de salientar, pela negativa, o SiW₁₁Mn, o PW₁₁Mn, o BW₁₁Co e o PW₁₁Fe, pois com estes catalisadores não são atingidos 50 % de conversão.

Na Figura 32 encontra-se ilustrado o perfil dos melhores catalisadores no que diz respeito à conversão ao longo do tempo, permitindo-nos verificar que o SiW₁₁Co começa a oxidar o substrato lentamente, ao contrário do PW₁₁Co e do BW₁₁Fe que, logo no final da primeira hora de reação, já tinham mais de metade do substrato convertido. No final da reação a conversão tende a estabilizar para qualquer um destes dois catalisadores. No caso do BW₁₁Mn, verifica-se que a progressão da reação é lenta, podendo prosseguir se a reação fosse prolongada para lá das 6 horas.

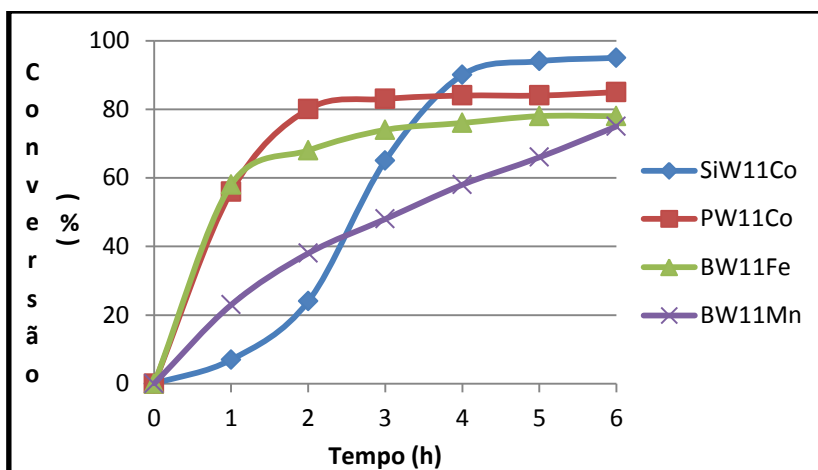


Figura 32 - Variação da conversão do *p*-metoxiestireno ao longo do tempo para os melhores catalisadores ($BW_{11}Mn$, $BW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$ e $SiW_{11}Co$).

É possível verificar, no Esquema 9, que neste substrato se observam a formação de 7 produtos diferentes. Na Figura 33 encontram-se ilustradas as diferentes seletividades para todos os produtos obtidos.

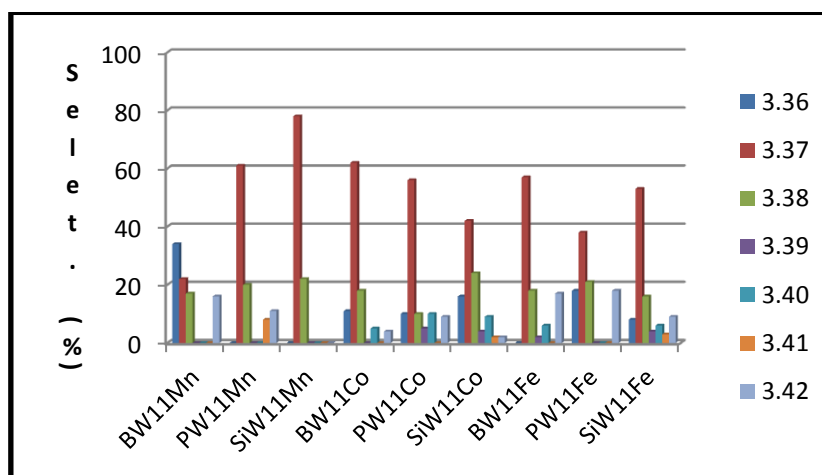


Figura 33 - Representação das seletividades obtidas na oxidação do *p*-metoxiestireno consoante os catalisadores utilizados.

Tanto na Tabela 15 como na Figura 33, é possível observar que o produto maioritário, no caso do $BW_{11}Mn$, não é o produto resultante da quebra da dupla ligação terminal, mas sim o *p*-metoxifenol (**3.36**), sendo este produto passível de ser obtido pela oxidação de qualquer um dos outros substratos formados, nomeadamente o *p*-metoxibenzaldeído (**3.37**) que é o produto maioritário para qualquer um dos outros catalisadores. Neste caso do $BW_{11}Mn$, ainda podemos verificar que as seletividades

obtidas são todas muito baixas e que esta reação apresenta 34 % de seletividade para o produto maioritário (**3.36**).

Por outro lado, o catalisador que se mostra mais seletivo para o produto pretendido é o SiW_{11}Mn , com 78 % de seletividade para **3.37**, mas este é o pior catalisador a nível de conversão.

Já o SiW_{11}Co , que foi o melhor catalisador no que diz respeito à conversão, só originou 42 % de seletividade para o produto maioritário (**3.37**), apenas sendo melhor do que o BW_{11}Mn , e o PW_{11}Fe que deu origem a 38 % de seletividade. Com os restantes catalisadores obtiveram-se valores de seletividade compreendidos entre 53 e 62 % para o produto de cisão $\text{C}=\text{C}$ (**3.37**).

O segundo produto maioritário é praticamente sempre o mesmo para todos os catalisadores, o *p*-metoxifenilacetaldeído (**3.38**), sendo o SiW_{11}Co o mais seletivo para este produto com 24%.

Comparam-se de seguida os resultados de todos os substratos estudados até agora, considerando apenas os melhores catalisadores que, de uma forma geral, são o SiW_{11}Co e o BW_{11}Mn , quer a nível de conversão ao longo do tempo (Figura 34 e 36), quer a nível de seletividade para o produto maioritário (Figura 35 e 37).

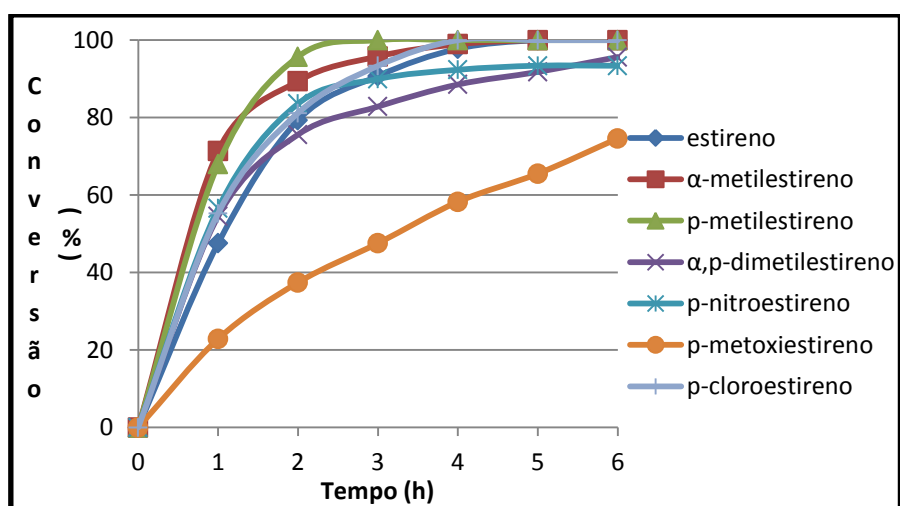


Figura 34 - Variação da conversão ao longo do tempo utilizando o BW_{11}Mn como catalisador com todos os diferentes substratos.

Analisando primeiro o desempenho do BW_{11}Mn , tanto a nível de conversões (Figura 34) como em termos de seletividades (Figura 35), verificamos que o BW_{11}Mn é sempre mais rápido na primeira hora para todos os substratos, exceto quando o

substituinte é o grupo metoxilo. Este sendo um grupo dador de elétrons, deveria favorecer a reação na C=C terminal, como se verifica para o substituinte *p*-metilo; no entanto, apresenta uma reatividade inferior ao grupo *p*-nitro, um grupo sacador de elétrons. Este último não parece afetar a velocidade da reação na fase inicial mas no entanto, no final verifica-se que a conversão não é completa como foi no caso dos outros grupos substituintes (exceto para o metoxilo).

De acordo com a literatura⁸⁷, a reatividade dos estirenos substituídos para a reação de epoxidação na presença de Fe^(III)TPPCl/PhIO/CH₂Cl₂ à temperatura ambiente, quando comparados com o estireno, segue a ordem *p*-OCH₃ (6,61) > *p*-CH₃ (2,23) > *p*-H (1,00) ~ *p*-Cl (0,98) > *p*-NO₂ (0,24). Apesar das diferenças das atuais condições de catálise, a reatividade esperada deveria seguir a mesma sequência. Na realidade o *p*-metilestireno é mais reativo do que o estireno; no caso do *p*-cloroestireno não há diferença assinalável na reatividade relativamente ao estireno, enquanto o *p*-nitroestireno é menos reativo. A menor reatividade do *p*-metoxiestireno evidenciada no presente trabalho pode ser explicada se houver coordenação do oxigénio do grupo metoxilo com o metal do POM, uma vez que assim os pares de elétrons desemparelhados do oxigénio não estarão disponíveis para o efeito de ressonância que, a existir, resultaria no aumento da densidade eletrónica no grupo vinilo.

Assim, conclui-se que, quando o estireno se encontra substituído na posição *para* por um grupo sacador como o NO₂, este irá influenciar a reação, diminuindo a sua velocidade, e por consequência, a conversão no final de 6 horas da reação. Quando este substituinte é um halogéneo, como o cloro, que tem um efeito sacador de elétrons, verifica-se que a velocidade da reação e a conversão não são afetadas. Quando o estireno se encontra substituído por um grupo metilo (fracamente dador) na posição *alfa* ou na posição *para*, verifica-se que a velocidade da reação aumenta. Já no caso do estireno substituído quer na posição *alfa*, quer na posição *para* por dois grupos metilo, verifica-se que a velocidade da reação diminui ligeiramente, apesar de o grupo metilo ser um dador de elétrons.

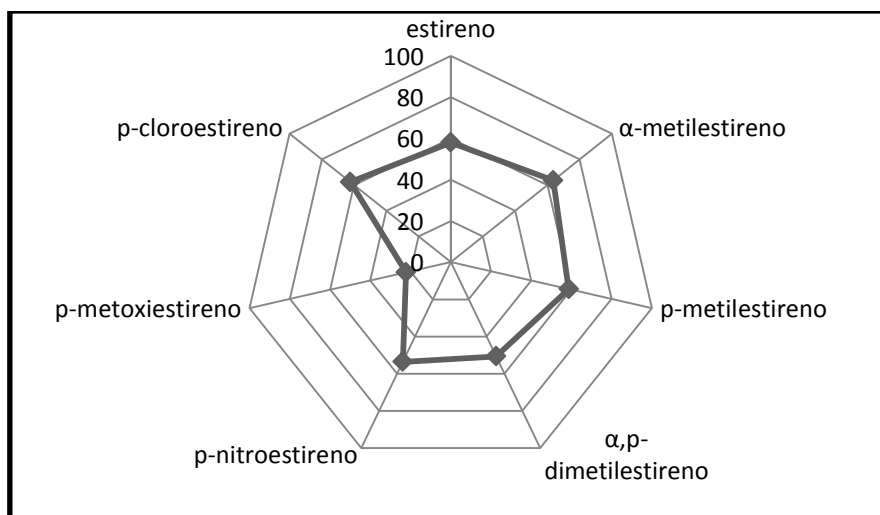


Figura 35 - Esquematização das seletividades obtidas para os produtos maioritários resultantes da quebra da ligação C=C terminal para todos os diferentes substratos com o BW₁₁Mn como catalisador.

Em consonância com a Figura 35, para o BW₁₁Mn obtêm-se cerca de 60% de seletividade para o produto maioritário. As exceções são nos casos em que as reações são mais lentas e, como foi evidenciado na Figura 34, se o substituinte for o grupo metoxilo, a reação é a mais lenta de todas, e por consequente, a sua seletividade é menor. Este também é o substrato que proporciona a obtenção de maior número de produtos. Como já foi referenciado, o produto maioritário no caso do *p*-metoxiestireno, não foi o produto resultante da quebra da dupla ligação terminal, mas sim o fenol, que poderá vir do benzaldeído correspondente, que se formou anteriormente. Deste modo, iremos ter menos benzaldeído e mais fenol. Este último pode-se formar a partir de qualquer um dos outros produtos secundários, mas como o benzaldeído é sempre o produto que se forma em maior quantidade e, neste caso, como não aparece em grande quantidade, conclui-se que este poderá passar maioritariamente a fenol. Os outros dois casos em que a seletividade é inferior ao caso do estireno, são o *p*-nitroestireno e o *α,p*-dimetilestireno, uma vez que a velocidade das reações foi menor do que a do estireno, como já referi anteriormente. Desta forma, e como no caso do *p*-metoxiestireno, as seletividades são menores quanto menor for a velocidade da reação de oxidação. Como a velocidade demonstrada pelo BW₁₁Mn na oxidação dos substratos com o grupo nitro e os dois grupos metilo é maior do que no caso do grupo metoxilo, a sua seletividade para o produto maioritário é maior do que no caso do *p*-metoxiestireno e menor do que nos outros casos em que a velocidade da reação é idêntica ao do estireno.

Já nos casos em que as reações foram mais rápidas do que para o estireno, como no caso do α -metilestireno e do *p*-metilestireno, praticamente não se evidencia qualquer diferença a nível de seletividade para o produto maioritário. Assim é possível concluir que a velocidade da reação influencia a seletividade. No caso dos melhores catalisadores, quanto mais demorada for a reação, pior vai ser a seletividade para o produto maioritário, já que começam a aparecer um maior número de produtos secundários.

Comparando os diferentes substratos oxidados na presença de SiW_{11}Co , ilustrados na Figura 36, verificamos que, com este catalisador, as reações são sempre mais rápidas para todos os substratos substituídos com grupos metilo quer na posição *alfa*, quer na posição *para*, comparando com o caso do estireno. Isto pode ser justificado pelo facto de os grupos metilo serem dadores de eletrões, o que torna a dupla ligação terminal mais reativa.

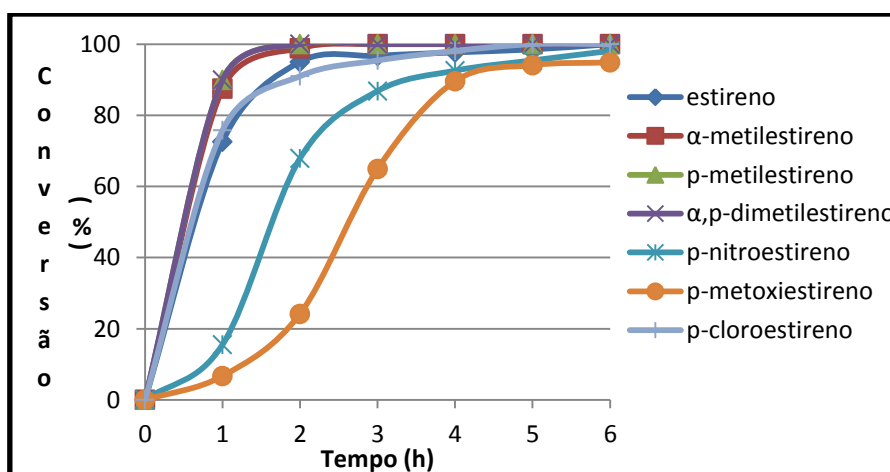


Figura 36 - Variação da conversão ao longo do tempo utilizando o SiW_{11}Co como catalisador com todos os diferentes substratos.

No que diz respeito ao *p*-cloroestireno, a reação dá-se ao mesmo ritmo da reação do estireno, apesar de o cloro ser um sacador de eletrões; como mencionado anteriormente, a reatividade do *p*-cloroestireno e do estireno são semelhantes, tendo assim o SiW_{11}Co um desempenho similar no que diz respeito a estes dois substratos.

Mais uma vez, quando se utiliza o estireno substituído na posição *para* com o grupo metoxilo ou com o grupo nitro é notório que as reações de oxidação são mais lentas do que as do estireno não substituído. A explicação será a mesma que foi sugerida para o BW_{11}Mn .

Como se pode verificar pela Figura 37, a seletividade para o produto maioritário para cada um dos substratos estudados (que, para o SiW_{11}Co , foi sempre o produto resultante da quebra da dupla ligação) foi de cerca de 65% para o estireno, assim como no caso do *p*-metilestireno. A reação com este substrato foi mais rápida do que no caso do estireno, como já foi referido e, como a reação foi rápida provavelmente a formação do *p*-metilbenzaldeído a partir de outros produtos secundário não se observou em comparação com o caso do estireno, em que a reação foi mais longa. Já nos casos em que os substituintes na posição *para* são o cloro ou o grupo nitro, a seletividade para o produto maioritário é um pouco superior quando comparada com o caso do estireno sem nenhum substituinte. No caso do *p*-cloroestireno a velocidade da reação é semelhante à do estireno, sendo que este substituinte leva a um acréscimo pouco significativo na seletividade para o produto resultante da quebra da dupla ligação. No caso em que o substituinte é o grupo nitro, a reação é mais lenta do que nos outros casos já abordados, mas há a formação de menos produtos, o que provoca um aumento na seletividade. No caso do α ,*p*-dimetilestireno a seletividade obtida com o SiW_{11}Co é um pouco inferior à que foi obtida com o estireno. A justificação para o sucedido é a mesma que foi dada para o caso do *p*-metilestireno, pois as reações com ambos os substratos são bastantes rápidas o que influencia a formação do produto pretendido, essencialmente resultante da oxidação do substrato inicial e não tanto da oxidação de intermediários que se formam na reação.

Por outro lado, a reação com o α -metilestireno foi a mais seletiva no que diz respeito a este catalisador, provavelmente por a reação ser rápida e haver um menor número de produtos secundário que se formam devido à existência do grupo metilo que cria um impedimento estereoquímico, que favorece a formação do produto proveniente da cisão $\text{C}=\text{C}$ terminal. Assim, com a formação de menos produtos secundários, assim como no caso do α ,*p*-dimetilestireno e do *p*-nitroestireno, em que há formação de menos produtos secundários, a probabilidade de se obter melhor seletividade é maior.

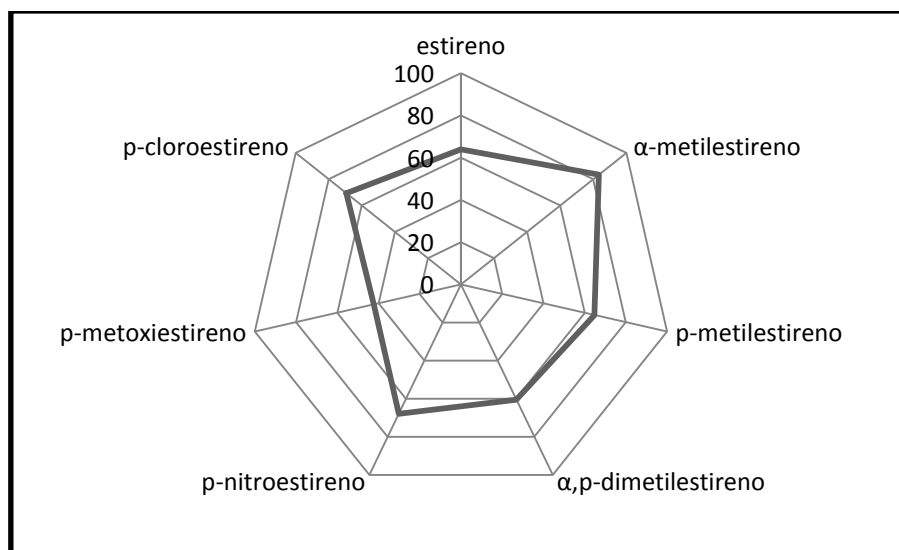


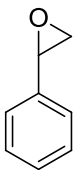
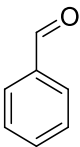
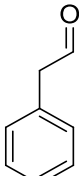
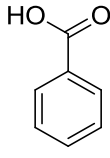
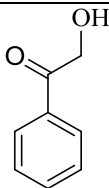
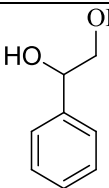
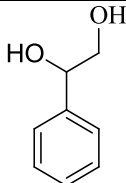
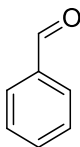
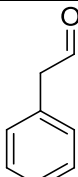
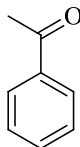
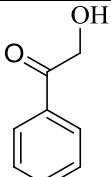
Figura 37 - Esquematização das seletividades obtidas para os produtos maioritários resultantes da quebra da ligação C=C terminal para todos os diferentes substratos com o SiW_{11}Co como catalisador.

Por último, temos o caso do *p*-metoxiestireno, em que a seletividade foi significativamente inferior, quer para este catalisador, quer para o BW_{11}Mn , pelo mesmo motivo que foi descrito para este último. A reação foi a mais lenta de todos os substratos estudados, devido à possível coordenação do oxigénio do metoxilo com o metal do POM, como foi sugerido anteriormente. Logo irá ter valores de seletividade inferiores, uma vez que irá haver oxidação tanto do substrato inicial como dos diferentes produtos obtidos, o que provoca um aumento do número de produtos, em relação aos outros substratos.

3.6. Oxidação de Potenciais Intermediários de Reação

Depois da análise dos resultados obtidos e da optimização das condições reacionais na oxidação do α -metilestireno, tentou-se compreender a formação e a estabilidade dos produtos de reação, ou seja, identificar eventuais intermediários nas reações. Neste sentido, foi estudada a oxidação do 2-feniloxirano (**3.43**) e do 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**) com H_2O_2 e utilizando os melhores catalisadores, SiW_{11}Co e BW_{11}Mn , já que estes foram repetidamente os melhores nos estudos já apresentados.

Tabela 16 – Oxidação do 2-feniloxirano (**3.43**) e do 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**) catalisada por SiW₁₁Co ou por BW₁₁Mn segundo as condições P2⁽ⁱ⁾.

Cat.	Substrato	Conv. (%) ^{(ii),(iii)}	Seletividade (%) ^{(ii),(iii)}				
							
	3.43		3.7	3.8	3.9	3.10	3.11
BW₁₁Mn		54(90)	20(12)	16(9)	3(4)	14(5)	47(70)
SiW₁₁Co		29(41)	8(6)	59(38)	-(-)	-(-)	33(56)
							
	3.11		3.7	3.8	3.3	3.10	
SiW₁₁Co		27	44	1	4	51	

⁽ⁱ⁾ Condições reacionais P2 descritas na Tabela 7. ⁽ⁱⁱ⁾ Resultados obtidos após 6 horas de reação e (entre parêntesis) os resultados ao fim de 24 horas. ⁽ⁱⁱⁱ⁾ Baseado nas áreas dos cromatogramas.

A oxidação do 2-feniloxirano (**3.43**) e do 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**) permitiu-nos verificar que, na oxidação do estireno ou de um dos outros substratos estudados, poderá formar-se o epóxido correspondente, uma vez que este é passível de sofrer oxidação posterior, uma vez que a oxidação deste, embora não sendo completa, dá origem a todos os produtos obtidos na oxidação do estireno. De realçar que a oxidação do 2-feniloxirano (**3.43**) com o SiW₁₁Co dá como produto maioritário o fenilacetaldeído (**3.8**) ao final de 6 horas, ou o 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**), ao final de 24 horas de reação. Já o BW₁₁Mn dá sempre como produto maioritário o diol **3.11**, embora se tenha obtido uma seletividade muito maior após 24 horas de reação.

Após a oxidação do 2-feniloxirano (**3.43**), cujo produto maioritário foi o 1-feniletano-1,2-diol (**3.11**), isolou-se este composto e oxidou-se na presença de SiW₁₁Co e verificou-se a obtenção do benzaldeído (**3.7**) e da 2-hidroxi-1-feniletanona (**3.10**) em grande quantidade, comparativamente aos outros dois produtos obtidos. Embora a reação apresente uma conversão baixa, é possível concluir que o diol que se

forma na reação de oxidação do estireno é passível de sofrer oxidação dando origem ao benzaldeído (3.7) e à 2-hidroxi-1-feniletanona (3.10), maioritariamente. É assim possível que seja esta a via de formação da 2-hidroxi-1-feniletanona (3.10) e de seus análogos, assim como a oxidação do epóxido, no caso do $BW_{11}Mn$, pois para este composto e seus derivados (3.10) obtemos sempre com baixas seletividades. Já no caso do benzaldeído, verificamos que estas reações secundárias poderão ser mais uma via para a formação deste produto que é maioritário na oxidação do estireno, resultante da cisão da ligação C=C terminal.

3.7. Procedimento experimental

Todas as reações descritas decorreram sempre dentro de uma *hotte* bem ventilada, seguindo as normas de segurança estabelecidas pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Os restos de produtos químicos resultantes das reações foram colocados em recipientes adequados e eliminados segundos os procedimentos em vigor no referido Departamento.

Os solventes comerciais utilizados ao longo deste trabalho foram adquiridos a várias empresas e não foram submetidos a qualquer purificação prévia. Usou-se peróxido de hidrogénio a 30% (m/m) da Riedel-de Haën, acetonitrilo (p.a.) da Lab-Scan, diclorometano da Fluka e clorofórmio deuterado (0.03% TMS) da Aldrich.

Do mesmo modo que os solventes, os reagentes utilizados também não foram submetidos a qualquer purificação prévia. Os reagentes estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, *p*-cloroestireno, *p*-metoxiestireno, benzaldeído, *p*-metilacetofenona, *p*-nitrobenzaldeído, *p*-nitroacetofenona, ácido *p*-nitrobenzóico e *p*-metoxiacetofenona foram adquiridos à Aldrich. Os reagentes fenol, *p*-metilbenzaldeído, ácido *p*-metilbenzóico, *p*-metoxibenzaldeído e ácido *p*-metoxibenzóico foram adquiridos à Merck. Os reagentes fenilacetaldeído, *p*-clorofenilacetaldeído foram adquiridos à Fluka. A acetofenona, o ácido benzóico, e o *p*-metilfenol foram adquiridos à Riedel. O α ,*p*-dimetilestireno foi comprado à SAFC e o *p*-nitroestireno à TCI.

3.7.1. Catálise oxidativa

As reações de oxidação foram realizadas pelo menos duas vezes, de forma a obter resultados concordantes. Assim, os resultados apresentados são os valores médios dos ensaios concordantes.

Os produtos de oxidação e o substrato que não reagiu foram quantificados por GC e identificados por GC-MS, através da comparação do espectro de massa com os existentes na base de dados do equipamento e com padrões que posteriormente foram preparados e injetados, nomeadamente os produtos benzaldeído, fenilacetaldéido, acetofenona, ácido benzóico, fenol, *p*-metilfenol, *p*-metilbenzaldeído, *p*-metilfenilacetaldéido, *p*-metilacetofenona, ácido *p*-metilbenzóico, *p*-clorofenilacetaldéido, *p*-nitrobenzaldeído, *p*-nitroacetofenona, ácido *p*-nitrobenzóico, *p*-metoxibenzaldeído, *p*-metoxiacetofenona e ácido *p*-metoxibenzóico. A percentagem de cada um dos componentes foi estimada a partir das áreas de cada um dos picos obtidos no cromatograma.

Nas reações de oxidação dos diversos substratos da família do estireno, não foi utilizado nenhum padrão interno, mas foram feitos estudos com padrão interno (ciclohexanometanol), e verificou-se que os resultados são concordantes.

3.7.1.1. Oxidação do α -metilestireno

Para o estudo das reações de oxidação do α -metilestireno utilizaram-se várias condições experimentais, nas quais os fatores de variação são a quantidade de H_2O_2 e a temperatura, como já foi referido no subcapítulo do estudo catalítico do α -metilestireno (Tabela 7).

Cada uma das condições foi conseguida dissolvendo o catalisador em 3.0 mL de acetonitrilo, num reator de vidro fechado, com capacidade para 5 mL. A esta solução adicionou-se 1.0 mmol de substrato, 130 μL de α -metilestireno e, por fim, a solução aquosa de H_2O_2 a 30% (m/m), de acordo com a quantidade pretendida. A reação de oxidação ocorreu sob agitação constante à temperatura pretendida. Para as cinco condições foi utilizado o BW_{11}Mn como catalisador, de modo a identificar as melhores condições para a execução da catálise posterior.

As reações foram monitorizadas periodicamente, retirando alíquotas que foram injetadas no cromatógrafo gasoso, numa pequena quantidade (1 μL). As condições usadas na análise por GC encontram-se descritas na Tabela 17.

Tabela 17 - Programa de temperatura do cromatógrafo de gás para a análise dos compostos da reação de oxidação do α -metilestireno.

Parâmetros	
Temperatura inicial	90 °C
1ª Rampa de velocidade do aumento da temperatura	5 °C/ min até 140 °C
2ª Rampa de velocidade do aumento da temperatura	50 °C/ min
Temperatura final	250 °C
Temperatura do detector	270 °C
Temperatura do injetor	250 °C

Os tempos de retenção encontrados foram: para o fenol, 3,7 minutos; para o α -metilestireno, 3,9 minutos; para a acetofenona, 5,4 minutos; para o 2-fenilpropanal, 6,0 minutos; para o 2-fenilpropano-1,2-diol, 10,6 minutos.

3.7.1.2. Oxidação do estireno, do *p*-metilestireno, do α ,*p*-dimetilestireno, do *p*-cloroestireno, do *p*-nitroestireno e do *p*-metoxiestireno

Para a preparação da mistura reacional dissolveu-se o catalisador (3 μ mol) em 3 mL de acetonitrilo, num reator de vidro fechado, com capacidade para 5 mL. A esta solução adicionou-se 1 mmol de substrato (115 μ L de estireno, 120 μ L de *p*-cloroestireno e 150 μ L de α ,*p*-dimetilestireno) e 4 mmol da solução aquosa de H₂O₂ a 30%. A reação decorreu sob agitação constante, à temperatura de 80 °C. A evolução da reação foi controlada analisando, periodicamente, pequenas alíquotas de 1 μ L do meio reacional, através do cromatógrafo de gás.

As condições utilizadas na análise por cromatografia gasosa encontram-se na Tabela 17. Os tempos de retenção encontrados na catálise do estireno são: estireno, 2,8 minutos; benzaldeído, 3,7 minutos; fenilacetaldeído, 4,9 minutos; acetofenona, 5,5 minutos; ácido benzóico, 7,3 minutos; 2-hidroxiacetofenona, 9,1 minutos e 2-fenil-1,2-etanodiol, 10,6 minutos.

Os tempos de retenção encontrados na catálise do *p*-metilestireno são: *p*-metilestireno, 4,1 minutos; *p*-metilbenzaldeído, 5,7 minutos; *p*-metilfenilacetaldeído, 6,9 minutos; *p*-metilacetofenona, 8,0 minutos; ácido *p*-metilbenzóico, 10,4 minutos;

p-metil-2-hidroxiacetofenona, 12,0 minutos e 1-(*p*-metilfenil)etano1,2-diol, 12,9 minutos.

Os tempos de retenção encontrados na catálise do α ,*p*-dimetilestireno são: α ,*p*-dimetilestireno, 5,7 minutos; *p*-metilfenol, 5,3 minutos; *p*-metilacetofenona, 7,9 minutos; 2-(*p*-metilfenil)propanal, 8,3 minutos e 2-(*p*-metilfenil)propano-1,2-diol, 12,6 minutos.

Os tempos de retenção encontrados na catálise do *p*-cloroestireno são: *p*-cloroestireno, 5,5 minutos; *p*-clorobenzaldeído, 6,7 minutos; *p*-clorofenilacetaldeído, 8,9 minutos; *p*-cloroacetofenona, 9,1 minutos; ácido *p*-clorobenzóico, 11,5 minutos; 2-hidroxi-*p*-cloroacetofenona, 12,8 minutos e 1-(*p*-clorofenil)etano1,2-diol, 13,2 minutos.

Os tempos de retenção encontrados na catálise do *p*-nitroestireno são: *p*-nitroestireno, 11,3 minutos; *p*-nitrobenzaldeído, 11,6 minutos; *p*-nitroacetofenona, 13,5 minutos; *p*-nitrofenilacetaldeído, 14,2 minutos e ácido *p*-nitrobenzóico, 14,6 minutos.

Os tempos de retenção encontrados na catálise do *p*-metoxiestireno são: *p*-metoxiestireno, 7,0 minutos; *p*-metoxifenol, 8,4 minutos; *p*-metoxibenzaldeído, 9,4 minutos; *p*-metoxifenilacetaldeído, 10,4 minutos; *p*-metoxiacetofenona, 12,1 minutos; ácido *p*-metoxibenzóico, 12,9 minutos; 2-hidroxi-*p*-metoxiacetofenona, 13,6 minutos e 1-(*p*-metoxifenil)etano1,2-diol, 17,4 minutos.

3.7.2. Síntese de 1-feniletano-1,2-diol

Este composto foi isolado a partir da reação do 2-feniloxirano por abertura do epóxido em meio ácido. Para tal foi efetuada uma extração líquido-líquido em que foi utilizada uma solução aquosa de HCl 6M, sendo esta lavada com várias porções de diclorometano, passando-as através de um funil contendo sulfato de sódio anidro. Evaporou-se a fase orgânica no evaporador rotativo (30 °C), seguindo-se então o acompanhamento da fase em questão através da injeção no GC, verificando-se a existência do produto pretendido. As frações mais puras no que diz respeito ao 2-fenil-1,2-etanodiol, foram então todas colocadas num balão de fundo redondo de 500 mL e evaporadas até à secura, o que levou a que se obtivesse um precipitado branco. Este precipitado foi caracterizado recorrendo à técnica de RMN de ^1H , Figura

38, e por GC-MS. Foi verificado que o 2-fenil-1,2-etanodiol quando exposto por alguns dias ao ar, decompunha-se / degradava-se em fenilacetaldeído por desidratação.

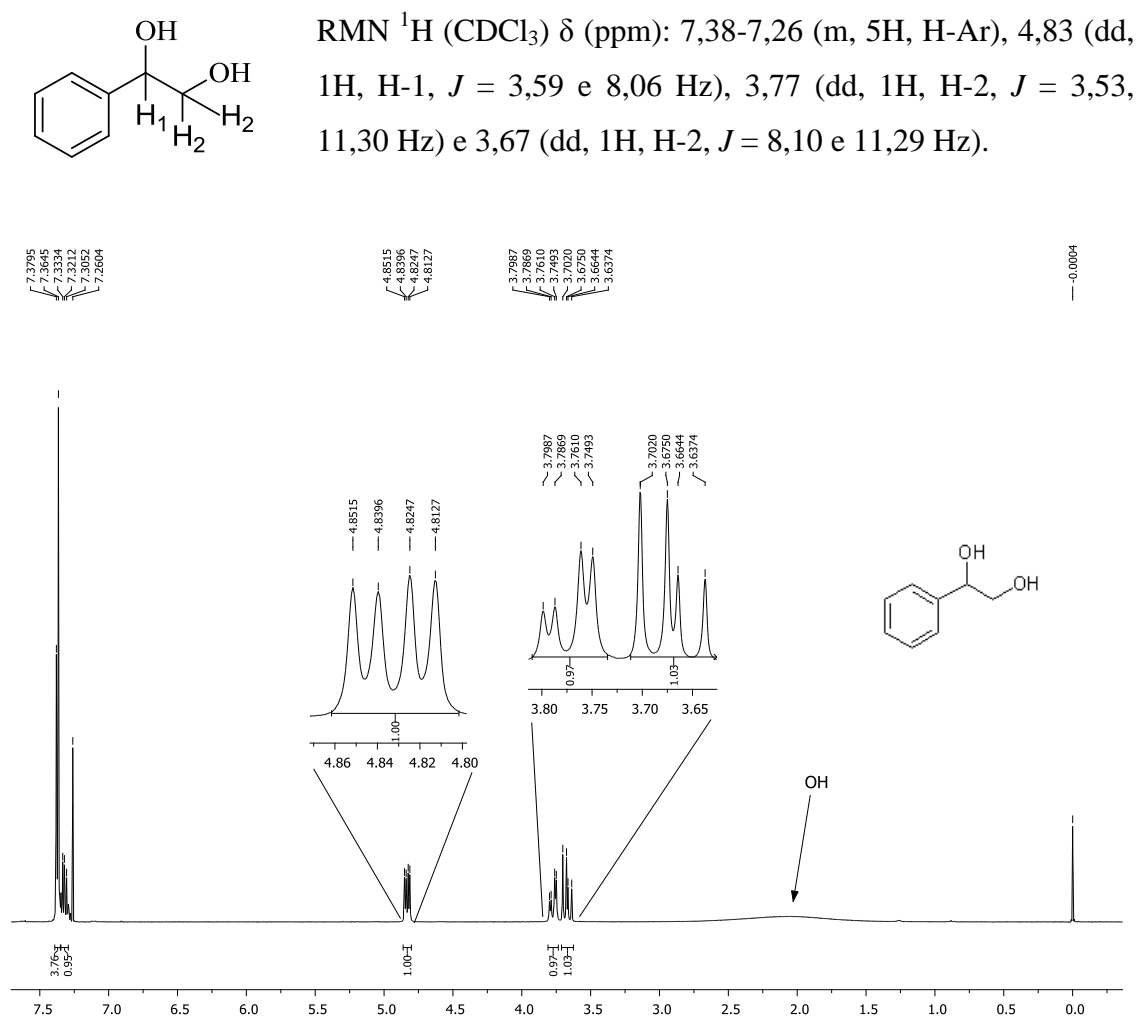


Figura 38 – Espetro de RMN ^1H do 2-fenil-1,2-etanodiol.

IV. CONCLUSÃO

Os polioxometalatos são agregados de determinados metais de transição, com estados de oxidação elevados, e de oxigénio, com a fórmula geral $[M_xO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_xO_y]^{n-}$, com $z \leq x$, e onde $M = Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Nb^V, Ta^V$ e $X = P^V, As^V, Ge^{IV}, Si^{IV}, B^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Al^{III}$, entre outros. Estes compostos possuem diversas aplicações, em que a mais relevante é a catálise, onde são utilizados nomeadamente como catalisadores em reações de oxidação.

De acordo com o objetivo principal proposto para este trabalho – o desenvolvimento de um sistema catalítico eficiente, capaz de oxidar compostos orgânicos, nomeadamente estirenos, com peróxido de hidrogénio – e paralelamente a este objetivo, foram sintetizados e caracterizados aniões de Keggin monossustituídos, com resultados satisfatórios comprovados pelos métodos de caracterização, assim como os complexos formados por aniões monossustituídos imobilizados em sílica com diferentes sais de amónio como elo de ligação entre o POM e o suporte sólido.

Nos estudos catalíticos em meio homogéneo e na presença de peróxido de hidrogénio, utilizaram-se os sais de TBA dos aniões $BW_{11}Co$, $BW_{11}Mn$, $BW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$, $PW_{11}Mn$, $PW_{11}Fe$, $SiW_{11}Co$, $SiW_{11}Mn$ e $SiW_{11}Fe$ e os substratos estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, α ,*p*-dimetilestireno, *p*-cloroestireno, *p*-nitroestireno e *p*-metoxiestireno, em que alguns resultados foram gentilmente cedidos por colegas de laboratório que já tinham efetuado os ensaios catalíticos com alguns catalisadores e alguns substratos, de modo a poder fazer um estudo mais completo sobre o desempenho de todos os catalisadores.

Os estudos elaborados com o α -metilestireno como substrato permitiram estabelecer as melhores condições, tendo como base as conversões obtidas e a melhor seletividade para o produto resultante da quebra da ligação C=C terminal. Assim, as melhores condições são: substrato (1 mmol), H_2O_2 a 30 % (4 mmol), catalisador (3 μ mol), 3 mL de acetonitrilo e temperatura de 80 °C.

Nos estudos catalíticos realizados, verificamos que o $SiW_{11}Co$ catalisa a conversão praticamente na totalidade de qualquer um dos substratos com a exceção do *p*-nitroestireno e do *p*-metoxiestireno; o $BW_{11}Mn$ também converte totalmente a maior parte dos substratos testados, com a exceção do α ,*p*-dimetilestireno, *p*-nitroestireno e *p*-metoxiestireno; já o $BW_{11}Co$ apresenta boas conversões para o estudo com o *p*-cloroestireno, o $BW_{11}Fe$ apresenta boas conversões para o estudo com o *p*-metilestireno e o *p*-cloroestireno e o $PW_{11}Fe$ apresenta boas conversões para o estudo

com o *p*-metilestireno, mas ao fim de 24 horas, enquanto que todos os outros catalisadores apresentam conversões mais baixas do que 90 %. Observando os valores de seletividade, em todos os estudos realizados houve sempre a formação de um produto maioritário que resulta da quebra da ligação dupla C=C do estireno correspondente, excetuando o caso do BW₁₁Mn na oxidação do *p*-metoxiestireno, em que o produto maioritário foi o fenol correspondente, sendo o produto resultante da quebra da ligação C=C terminal o segundo produto maioritário.

Em termos de seletividade para o produto resultante da quebra da ligação C=C terminal, o catalisador mais eficiente é o SiW₁₁Mn, obtendo praticamente sempre 100 % para todos os substratos estudados excetuando o *p*-metoxiestireno, onde só se obteve 78 %, embora seja o polioxometalato estudado que promove a menor conversão de qualquer um dos substratos. Já o PW₁₁Mn também apresenta 100 % de seletividade para o produto resultante da quebra da ligação C=C terminal nos casos da oxidação do *p*-metilestireno e do *p*-cloroestireno. Esta baixa conversão parece estar relacionada com a elevada seletividade para a quebra C=C, assim como a conversão mais elevada parece estar ligada à maior eficiência dos outros catalisadores, embora aí a seletividade baixe.

Após o estudo com todos os substratos, o SiW₁₁Co evidenciou-se como sendo o melhor catalisador, conciliando uma boa conversão com uma seletividade que, em média, ronda os 70 % para o produto resultante da quebra da ligação C=C terminal. Ainda foi possível observar o efeito que os substituintes existentes no anel aromático têm na evolução das reações de oxidação. Quando se encontra presente um grupo com carácter dador como o caso do grupo metilo, as reações de oxidação são mais rápidas e a seletividade destas não sofre grandes alterações, relativamente ao estireno. Já quando se utiliza um halogéneo como substituinte, não se verifica grandes alterações no comportamento dos catalisadores. Quando se introduz a presença de um grupo sacador de eletrões no anel aromático, verifica-se que as reações são mais lentas, e a seletividade diminui, nomeadamente no caso do *p*-nitroestireno. A estranhamente menor reatividade do *p*-metoxiestireno pode ser explicada se houver coordenação do oxigénio do metoxilo com o metal do POM, uma vez que assim os pares de eletrões desemparelhados do oxigénio não estarão disponíveis para o efeito de ressonância que, a existir, aumentaria a densidade eletrónica no grupo vinilo.

A heterogeneização dos aniões de tipo Keggin monossustituídos foi efetivamente conseguida usando uma matriz de sílica funcionalizada com grupos

trietilpropilamónio ou com grupos (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilpropilamónio. Todos os complexos heterogéneos com os grupos (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilpropilamónio foram preparados pela primeira vez e caracterizados neste trabalho. Estes resultados constituem as primeiras referências à imobilização dos aniões PW_{11} e $SiW_{11}Co$ em sílica funcionalizada com grupos trietilpropilamónio e (R)-(+)-*N,N*-dimetil-1-feniletilpropilamónio. A atividade catalítica destes materiais não foi estudada por diversos motivos que impediram a realização destes estudos, deixando assim como perspetiva futura a execução dos testes da atividade catalítica, de modo a obter epóxidos de uma forma enantiosseletiva, sendo esta uma futura linha de investigação na pesquisa de novos compostos que promovam a catálise enantiosseletiva e ainda que englobem as características vantajosas dos catalisadores heterogéneos.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1 - C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1.
- 2 - C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 1.
- 3 - M. T. Pope, A. Müller (Eds.), *Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications*, Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- 4 - N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1944.
- 5 - J. A. Gamelas, F. A. S. Couto, M. C. N. Trovão, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro e J. D. P. de Jesus, *Thermochim. Acta*, **1999**, 326, 165.
- 6 - C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4409.
- 7 - G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- 8 - M. T. Pope, *Hetopoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, **1983**.
- 9 - M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34.
- 10 - A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6009.
- 11 - L. C. Baker, D. C. Glick, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 3.
- 12 - J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908.
- 13 - C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 207.
- 14 - L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3794.
- 15 - A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 239.
- 16 - T. Yamase, E. Ishikawa, *Langmuir*, **2000**, 16, 9023.
- 17 - G. Hervé, A. Tézé, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2115.
- 18 - F. Xin, M. T. Pope, G. J. Long, U. Russo, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1207.
- 19 - T. J. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 139.
- 20 - C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 3875.
- 21 - C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1969**, 4, 1124.
- 22 - A. Tézé, M. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 505.
- 23 - P. Souchay, *Ann. Chim.*, **1945**, 20, 96.
- 24 - I. C. M. S. Santos, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2004**.
- 25 - H. So, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1441.

- 26 - H. T. Evans, T. J. R. Weakley, G. B. Jameson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2537.
- 27 - D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 359.
- 28 - W. G. Klemperer, C. G. Wall, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 297.
- 29 - E. Coronado, C. Gómez-García, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 273.
- 30 - M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- 31 - F. Li, Z. Song, Q. Li, J. Wu, J. Wang, C. Xie, C. Tu, J. Wang, X. Huang, W. Lu, *Hepatology*, **2011**, 54, 1020.
- 32 - J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327.
- 33 - I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171.
- 34 - A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1911.
- 35 - N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1944.
- 36 - A. C. Estrada, M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 366, 275.
- 37 - A. C. Estrada, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, 392, 28.
- 38 - A. C. E. M. G. Sousa, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2010**.
- 39 - J. H. Clark, *Green Chem.*, **1999**, 1.
- 40 - C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 2.
- 41 - R. Neumann em *Transition Metals for Organic Synthesis*, M. Beller e C. Bolm (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, volume 2, 331.
- 42 - D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2737.
- 43 - D. E. Katsoulis, M. T. Pope, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1186.
- 44 - C. W. Jones, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, The Royal Society of Chemistry, **1999**.
- 45 - S. Wilson, *Chem. Ind.*, **1994**, 255.
- 46 - M. S. S. Balula, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 159.
- 47 - R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.*, **1998**, 47, 317.
- 48 - C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407.

- 49 - T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Appl. Catal. A*, **2001**, 222, 63.
- 50 - I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Synlett*, **2003**, 11, 1643.
- 51 - I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. S. S. Balula, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Synlett.*, **2008**, 11, 1623.
- 52 - A. C. Estrada, M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Monatsh Chem.*, **2010**, 141, 1223.
- 53 - C. L. Hill, R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 536.
- 54 - M. Faraj, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1487.
- 55 - N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1993**, 1839.
- 56 - M. Schwegler, M. Floor, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 823.
- 57 - L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Fedotov, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 111, 81.
- 58 - O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, L. A. Kovaleva, *Kinet. Catal.*, **2001**, 42, 217.
- 59 - P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarie, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 101.
- 60 - Y. Watanabe, M. Abolhassani, Y. Tojo, Y. Suda, K. Miyazawa, Y. Igarashi, K. Sakuma, T. Ogawa, K. Muramoto, *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216, 8563.
- 61 - D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, **2003**, 246, 183.
- 62 - W. Yantasee, L. A. Deibler, G. E. Fryxell, C. Timchalk, Y. H. Lin, *Electrochem. Commun.*, **2005**, 7, 1170.
- 63 - C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova*, **2000**, 23, 496.
- 64 - U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. Int.*, **1986**, 25, 236.
- 65 - Y. Guo, C. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 262, 136.
- 66 - P. A. Shringarpure, A. Patel, *Chem. Eng. J.*, **2011**, 173, 612.
- 67 - N. V. Maksimchuk, M. S. Melgunov, Y. A. Chesalov, J. Mrowiec-Białoń, A. B. Jarzębski, O. A. Kholdeeva, *J. Catal.*, **2007**, 246, 241.
- 68 - S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A*, **2003**, 256, 183.
- 69 - J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, J.A. Macia-Agullo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 115, 440.

- 70 - J. L. C. Sousa, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, J. A. S. Cavaleiro, H. I. S. Nogueira, A. M. V. Cavaleiro, *Catal. Commun.*, **2011**, 12, 459.
- 71 - L. Chen, K. Zhu, L. H. Bi, A. Suchopar, M. Reicke, G. Mathys, H. Jaensch, U. Kortz, R. M. Richards, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8457.
- 72 - T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 341.
- 73 - J. A. F. Gamelas, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, **2000**.
- 74 - F. Zonnevijlle, C. M. Tourné e G. F. Tourné, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 2742.
- 75 - S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 2935.
- 76 - R. Neumann, C. A. Gnim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6025.
- 77 - R. Neumann, A. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5753.
- 78 - R. B. Daniel, A. M. Khenkin, R. Neumann, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 3722.
- 79 - L. Xinrong, X. Jinyu, L. Huizhang, Y. Bin, J. Songlin, X. Gaoyang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 161, 163.
- 80 - N. K. K. Raj, S. S. Deshpande, R. H. Ingle, T. Raja, P. Manikandan, *Catal. Lett.*, **2004**, 98, 217.
- 81 - Y. Ding, Q. Gao, G. Li, H. Zhang, J. Wang, L. Yan, J. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 218, 161.
- 82 - Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, N., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 117, 5266.
- 83 - X. Yu, L. Xu, X. Yang, Y. Guo, K. Li, J. Hu, W. Li, F. Ma, Y. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254, 4444.
- 84 - V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. M. Baltork, E. Shams, N. Rasouli, *Appl. Cat. A: Gen.*, **2008**, 334, 106.
- 85 - J. Tang, X. L. Yang, X. W. Zhang, M. Wang, C. Wu, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3396.
- 86 - V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. M. Baltork, N. Rasouli, *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 219.
- 87 - J. R. L. Smith, P. R. Sleath, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1982**, 8, 1009.